

T H E S E S

présentées

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

pour l'obtention du titre

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS

(mention Sciences)

par M. M'PACKO Jean-Pierre

Sujet de la 1^{ère} Thèse Contribution à l'étude des triazines-
1.2.4. trisubstituées en 3.5.6

Sujet de la 2^{ème} Thèse Propositions données par la Faculté

Soutenues le

11 OCT. 1971

devant la Commission

composée de

M. WIEMANN

Président

M. SOUCHAY

M. MAITTE

M. RIGAUDY

Examineurs

Mlle. VINOT

T H E S E S

présentées

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

pour l'obtention du titre

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS

(mention Sciences)

par M. M'PACKO Jean-Pierre

Sujet de la 1^{ère} Thèse Contribution à l'étude des triazines-
1.2.4. trisubstituées en 3.5.6

Sujet de la 2^{ème} Thèse Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission

composée de

M. WIEMANN

Président

M. SOUCHAY

M. MAITTE

M. RIGAUDY

Examineurs

Mlle. VINOT



Au Professeur J. WIEMANN

A ma mère

A mes grands-parents

A mes frères et soeurs

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique structurale de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur WIEMANN, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur SOUCHAY qui a bien voulu faire partie du jury de cette thèse et qui m'a permis d'effectuer de nombreuses mesures dans son laboratoire.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur MAITTE qui a accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur RIGAUDY qui a bien voulu examiner ce travail.

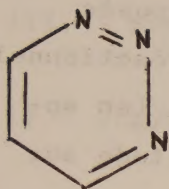
Je remercie Mademoiselle VINOT qui a suivi ce travail avec beaucoup de patience et m'a toujours encouragé.

Je remercie vivement Madame BOULARES, Messieurs PINSON, ARMAND et BASSINET qui m'ont toujours fait profiter de leurs connaissances.

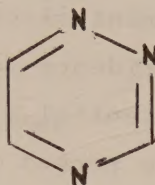
Je remercie enfin tous mes camarades de laboratoire de leur aide amicale et de la sympathie qu'ils m'ont témoignée en particulier Moncef CHKIR et J.P. MERDA.

I N T R O D U C T I O N

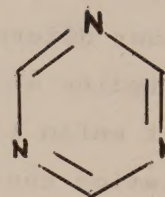
Parmi les trois classes de triazines



Triazine-1,2,3
ou v-triazine



Triazine-1,2,4
ou as-triazine



Triazine-1,3,5
ou s-triazine

la plus étudiée est celle des triazines symétriques, qui fournit des composés ayant un intérêt biologique (antiseptiques, diurétiques etc...)

Néanmoins des recherches ont été et sont effectuées dans la chimie des triazines asymétriques. Ces composés étant utilisés pour leur activité pharmacologique.

- contre la malaria
- pour une augmentation de l'activité des nucléosidases
- ont une activité sur le système nerveux central
- contre la tuberculose.

La première partie de ce travail porte sur la synthèse des triazines -1,2,4 trisubstituées en 3,5,6.

Dans la seconde partie nous étudions la réactivité de ces triazines vis-à-vis de certains réactifs nucléophiles.

Dans la troisième partie, nous avons entrepris une étude polarographique et la réduction électrochimique des triazines synthétisées.

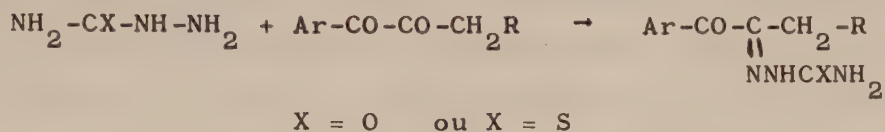
Nous avons utilisé concurremment les méthodes classiques de la chimie organique pour synthétiser les produits de départ ou des composés de référence, la spectroscopie (I.R. et R.M.N.) pour déterminer la structure des produits obtenus. La polarographie et l'électrolyse à potentiel contrôlé en solution diluée pour déterminer le comportement électrochimique des composés étudiés et pour mettre en évidence des intermédiaires réactionnels, et enfin l'électrolyse à potentiel contrôlé préparative (en solution concentrée) qui seule permet d'obtenir une certitude sur la nature des produits de réduction.

CHAPITRE I

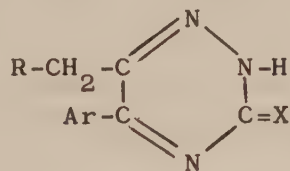
- I - Introduction
- II - Matières premières
- III - Monosemicarbazones
- IV - Aryl-5 alcoyl-6 triazines
- V - Alcoyl-5 aryl-6 triazines
- VI - Dialcoyltriazines
- VII - Amino-3 triazines
- VIII - Conclusion
- IX - Partie expérimentale
- X - Bibliographie

I- Introduction.

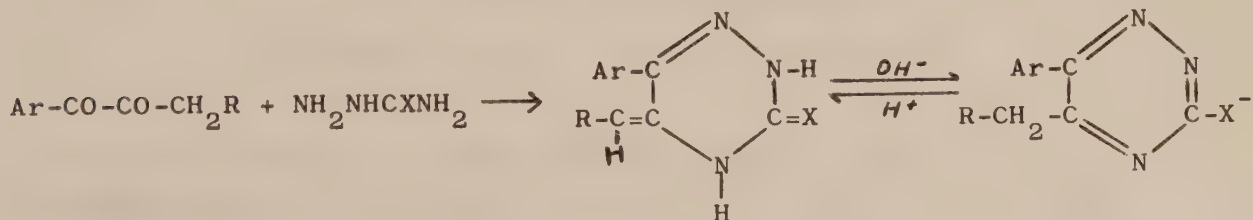
En condensant le chlorhydrate de semicarbazide ou la thiosemicarbazide avec les α -dicétones possédant un substituant phényle et un substituant alcoyle (1), nous avons ainsi isolé des monosemicarbazones dont nous avons précisé la structure.



Ces monosemicarbazones, portées à ébullition, en solution basique, donnent des aryl-5 alcoyl-6 triazines-1,2,4



Ces mêmes α -dicétones, traitées par le chlorhydrate de semicarbazide, à chaud, en milieu acide, conduisent à des triazines-1,2,4 à chaîne latérale éthylénique, sans isolement de la monosemicarbazone. Ces triazines présentent une tautomérie énamine-imine

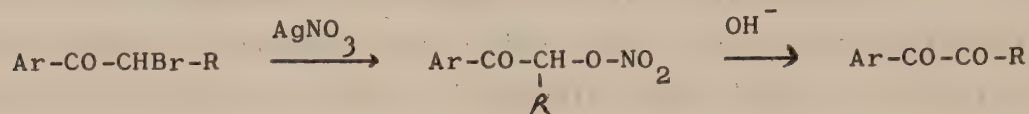


II- Matières premières.

Au cours de notre travail il nous a fallu préparer les α -dicétones nécessaires. Pour celà, nous avons fait appel à plusieurs

méthodes déjà décrites.

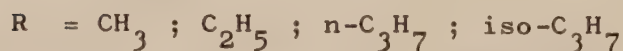
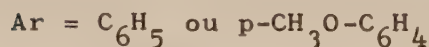
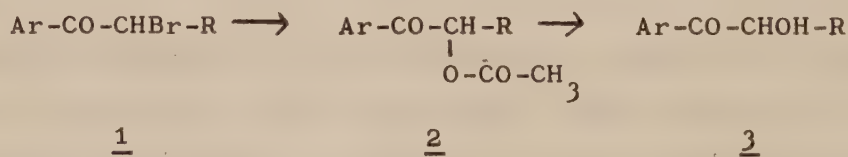
a) Décomposition, en milieu basique, des nitrates α -cétoniques. Ces nitrates sont eux-mêmes obtenus par action de AgNO_3 sur les cétones α -bromées (2)



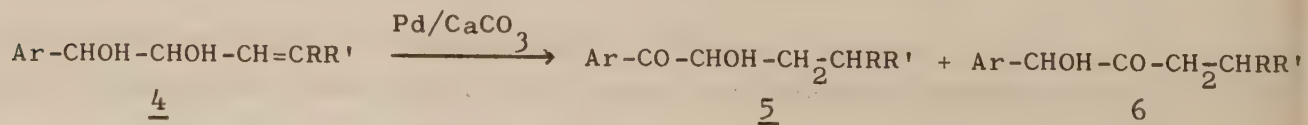
Nous n'avons utilisé cette méthode que pour la préparation de la (p-méthoxyphényl)-1 propanedione-1,2 qui est un solide. En effet, les essais de distillation d'une dicétone, préparée par cette voie, ont conduit à une décomposition violente si on opère sur des quantités dépassant 5 g.

b) Oxydation d' α -hydroxycétones par Bi_2O_3 (3)
C'est une méthode tout à fait générale. Les α -hydroxycétones ont été préparées de deux manières différentes :

- Les cétones α -bromées 1 sont transformées en acétates 2 qui, par hydrolyse alcaline, donnent les cétoles 3 (4)



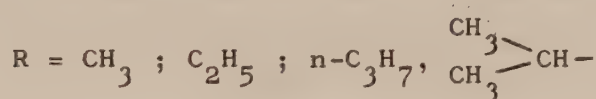
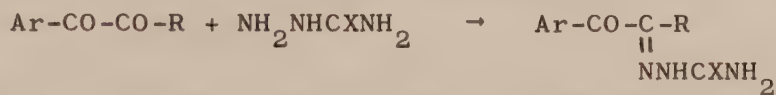
- Les glycols α -éthyléniques 4, provenant de la réduction par le zinc et l'acide acétique d'un aldéhyde aromatique et d'un aldéhyde α -éthylénique, sont transposés sur palladium à 5 % déposé sur CaCO_3 en un mélange de cétoles 5 et 6 qui est oxydé directement sans séparation des deux isomères (5)



III- Monosemicarbazones.

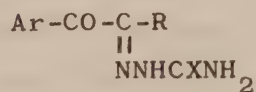
PHILLIP (6) a synthétisé la monosemicarbazone de la phényl-1 propanedione-1,2, AUWERS (7) a préparé la monothiosemicarbazone de la même dicétone. ROSSI (8) a isolé la monothiosemicarbazone de la phényl-1 butanedione-1,2.

Nous avons été amené à préparer d'autres monosemicarbazones par des méthodes déjà décrites. Cependant nous avons amélioré la synthèse de ces composés en faisant la réaction à froid ce qui évite les réactions secondaires. Pour la préparation des monothiosemicarbazones, nous avons pris le DMSO comme solvant

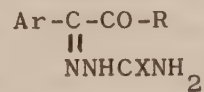


Les caractéristiques spectrales des monosemicarbazones préparées sont résumées dans le tableau (I).

Nous avons ensuite cherché à préciser la structure des monosemicarbazones. En effet, par action de la semicarbazide sur les α -dicétones nous étions en mesure d'attendre deux types de monosemicarbazones



(A)



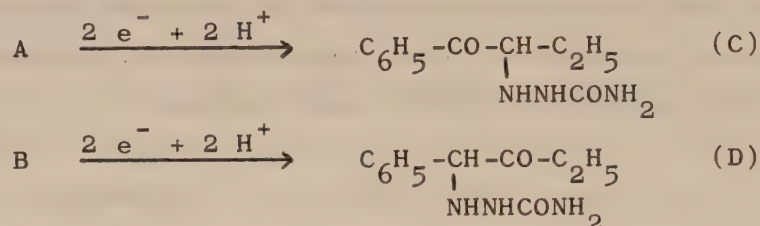
(B)

Pour savoir laquelle des formes (A) ou (B) nous obtenions, nous avons tenté une hydrogénation catalytique, en milieu alcoolique, en présence de Nickel de Raney. Cette réaction ne nous a pas donné de résultats satisfaisants.

Par contre la réduction électrochimique à potentiel contrôlé

se fait aisément. Pour cela nous sommes partis de la monosemi-carbazone de la phényl-1 butanedione-1,2 ($R = C_2H_5$).

Nous avons examiné par spectroscopie U.V. sa stabilité, à différents pH, en milieu eau-acétonitrile. Ce composé n'est stable qu'à des pH voisins de la neutralité. Cette semicarbazone présente une vague polarographique de deux Faradays. Nous devons donc nous attendre à deux composés (C) ou (D) qui peuvent se différencier par RMN



Une électrolyse préparative au niveau du palier, à 25°, sur nappe de mercure, sous balayage d'argon (pH = 6 E = - 1, 15 V 50 % CH_3OH) fournit $C_6H_5-CO-\underset{\substack{| \\ NHNHCONH_2}}{CH}-C_2H_5$ (C)

La voltamétrie cyclique, les polarogrammes et les électrolyses en solution diluée, montrent que le produit primaire de réduction est un ènehydrazinol $C_6H_5-\underset{\substack{| \\ HO}}{C}=\underset{\substack{| \\ NHNHCONH_2}}{C}-C_2H_5$ qui subit un réarrangement. La

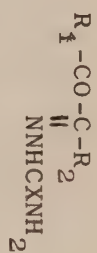
monosemicarbazone du benzile et celle du diacétyle présentent le même comportement (9).

Le produit (C) a les caractéristiques suivantes : son spectre de RMN montre un doublet dû au NH en α du CH et un multiplet correspondant à ce CH. Par addition de D_2O le doublet disparaît alors que le multiplet se transforme en triplet par couplage avec le CH_2 du groupement éthyle. Ceci nous permet d'attribuer à la semicarbazone la formule A en accord avec ce qui avait déjà été observé pour la monosemicarbazone des phényl et (p-méthoxyphényl)-1 propanediones-1,2.

IV- Aryl-5 alcoyl-6 triazines.

BILTZ (10) a préparé la diphényl-5,6 ~~as~~ triazinone par

TABLEAU I



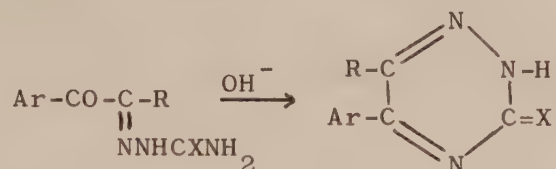
N° des produits	R ₁	R ₂	NH	NH ₂	OCH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₃	Phényl	X
1	C ₆ H ₅	CH ₃	10, 10 _S	6, 30 _S				2, 18 _S	7, 75 _m	✓
2	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	10, 00 _S	6, 30 _S	3, 90 _S			2, 10 _S	7, 10 _d 8, 00 _d	
3	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	10, 33 _S	6, 30 _S			2, 70 _m	1, 00 _t	7, 70 _m	
4	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	10, 20 _S	6, 35 _S	3, 90 _S		2, 70 _m	1, 00 _t	7, 10 _d 8, 00 _d	0
5	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇	10, 30 _S	6, 25 _S		2, 70 _m	1, 50 _m	0, 90 _t	7, 75 _m	
6	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₃ H ₇	10, 30 _S	6, 40 _S	3, 90 _S	2, 70 _m	1, 50 _m	0, 90 _t	7, 10 _d 8, 00 _d	
7*	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	9, 25 _S	6, 10 _S		2, 70 _m	1, 60 _m	0, 90 _t		
8*	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	9, 10 _S	7, 40 _S		2, 70 _m	1, 60 _m	0, 90 _t		S

Spectre dans CDCl₃

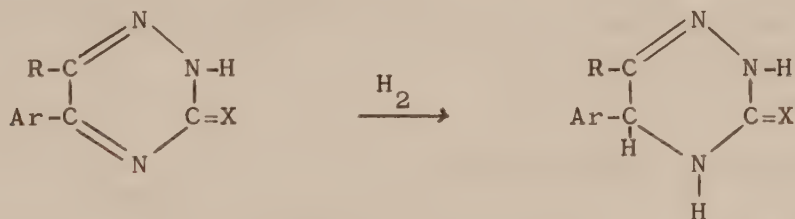
Les déplacements sont évalués en parties par million par rapport au TMS. Les spectres sont effectués en solution dans le DMSO d₆.
 S = singulet d = doublet t = triplet m = multiplet.

condensation du chlorhydrate de semicarbazide avec le benzile, en milieu acétique. Cette méthode a été reprise par KLOSA (11) pour la préparation des mercaptotriazines. ROSSI a obtenu (loc. cit.) la phényl-5 éthyl-6 as-triazine thione-3 par cyclisation de la monothiosemicarbazone de la phényl-1 butanédione-1,2 en milieu basique. Mais aucune preuve n'a été apportée pour déterminer cette structure.

Par cyclisation des monosemicarbazones, en milieu basique, nous isolons des aryl-5 alcoyl-6 triazines



Nous avons attribué la formule I à ces composés en partant de la structure de nos semicarbazones. En outre, nous avons suivi par spectrographie U.V. cette cyclisation en milieu basique. La présence d'un point isobestique nous indique qu'il y a deux espèces en solution : d'une part la monosemicarbazone et d'autre part la triazine sous la forme d'anion. La structure de nos aryl-5 alcoyl-6 triazines a été également confirmée par hydrogénation catalytique de ces dernières.



Comme il sera montré au chapitre II.

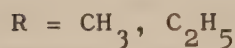
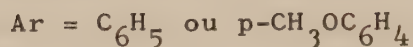
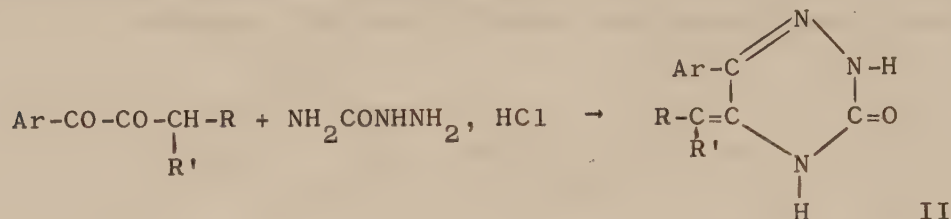
Les caractéristiques spectroscopiques de nos aryl-5 alcoyl-6 triazines sont résumées dans le tableau II.

V- Aryl-6 alcoyl-5 triazines.

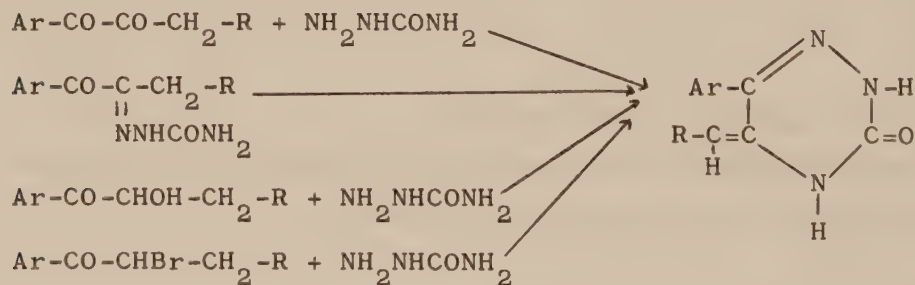
Plusieurs auteurs (12) ont étudié la formation de la diphenyl-5,6 as-triazinone-3 à partir du benzile et du chlorhydrate de semicarbazide, en milieu acétique. A notre connaissance, l'action

de ce même réactif sur la ^{phényl}phényl-1 butadione-1.2, sur la phényl-1 pentanedione-1.2 et sur la ^{phényl}isopentanedione-1.2 n'avait jamais été étudiée. Nous avons entrepris cette étude sur ces trois dicétones, et sur les homologues des deux premières possédant un substituant méthoxylé en position-4 du noyau aromatique.

Nous avons ainsi obtenu, par reflux de trois heures, de quantités équimoléculaires de réactifs, dans l'acide acétique à 90 %, des composés auxquels nous avons attribué la formule II

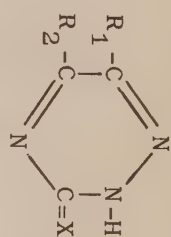


Ces mêmes produits II sont obtenus par chauffage, en milieu acétique ou chlorhydrique, des monosemicarbazones préalablement préparées, des α -bromocétones ou des α -cétols avec le chlorhydrate de semicarbazide.



La structure éthylénique a été mise en évidence par RMN (tableau III) : on observe en effet un proton vers 4,60 ppm attribuable au CH. Ce proton est couplé avec le CH_2 ou le CH_3 voisin selon le substituant R (il n'y a pas de proton CH dans le cas où le substituant alcoyl est un isopropyl). Les deux protons H_2 et H_4

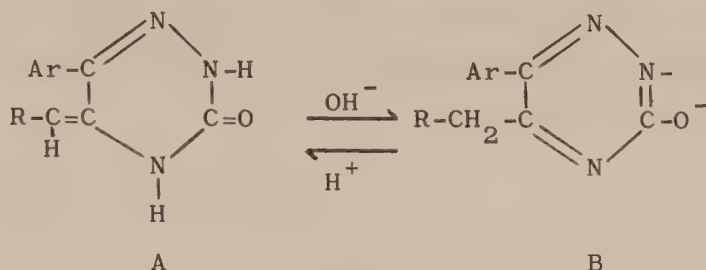
TABLEAU 2



N° des produits	R ₁	R ₂	H ₂	OCH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₃	phényl	X
9	C ₆ H ₅	CH ₃					2,28 _s	7,60 _m	
10	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	13,12 _s	3,90 _s			2,35 _s	7,10 _d 8,00 _d	
11	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅				2,70 _q	1,00 _t	7,60 _s	
12	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	13,10 _s	3,84 _s		2,70 _q	1,00 _t	7,10 _d 7,70 _d	0
13	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇			2,60 _m	1,40 _m	0,80 _t	7,65 _s	
14	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	13,00 _s	3,90 _s	2,70 _m	1,50 _m	0,80 _t	7,10 _d 7,70 _d	
15	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	13,30 _s	3,80 _s				6,90 _d 7,40 _t	
16	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	p-OCH ₃ C ₆ H ₄		3,80 _s				6,90 _d 7,40 _t	S

sont facilement identifiables à champ faible et disparaissent par échange avec D_2O . ADAMS et SHEPPERD (13) ont montré que dans le cas des dialcoyl-5.6 as-triazinethiones-3 on pouvait envisager une telle structure énamine en équilibre avec la forme imine, en milieu basique.

Cette tautomérisation a pu être mise en évidence dans les composés que nous avons préparés. En effet, en solution dans la diméthylsulfoxyde- d_6 ou dans la pyridine- d_5 , en présence de soude, on observe en RMN un équilibre entre les formes A et B



En quelques minutes il y a un mélange 40-60 environ des formes énamine et imine. Après 24 heures de contact, la transformation en faveur de la forme B atteint 75 à 95 %, selon le solvant employé.

Si on ajoute, à cette solution basique l'aryl-5 alcoyl-6 triazine correspondante, qui se trouve ainsi sous forme d'anion, on constate que l'on a deux spectres différents. Ceci tend à prouver que les substituants en 5 et 6 ne sont pas en même position lors de la condensation en milieu acide d'une α -dicétone avec le chlorhydrate de semicarbazide et lors de la cyclisation en milieu basique de la monosemicarbazone préalablement formée.

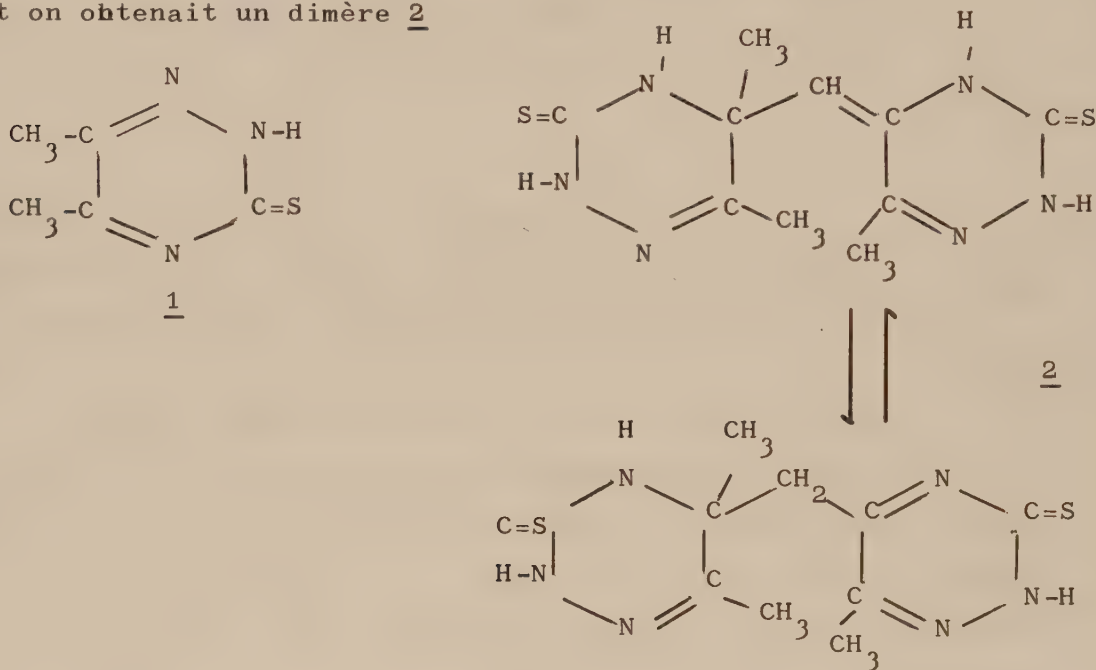
Pour expliquer cette inversion de position des substituants en 5 et 6 selon le milieu réactionnel, on peut faire l'hypothèse suivante : en milieu acide la monosemicarbazone est hydrolysée et donne de nouveau la dicétone et la semicarbazide (ce qui est confirmé par étude, en spectroscopie U.V., de l'évolution d'une solution de monosemicarbazone en milieu acide) et il y aurait ensuite recombinaison des deux réactifs.

Nous pouvons penser que le groupement alcoyl se trouve bien en 5, en effet SHEPPERD et ADAMS (loc. cit.) ont prouvé que

dans le cas d'une dialcoyl-5.6 triazine la tautomérie imine-énamine n'était possible que sur le groupement alcoyl en 5.

VI- Dialcoyl-5.6 triazines.

ADAMS et SHEPPERD (loc. cit.) ont montré que l'action de la thiosemicarbazide sur la pentanedione-2.3 conduisait à une triazine-1.2.4 disubstituée en 5.6 dont le substituant en position 5 présente une tautomérie énamine-imine. Ils ont en outre démontré que les précédents travaux qui donnaient la diméthyl-5.6 thione-3 as-triazine 1 étaient erronés et qu'en fait on obtenait un dimère 2



Nous avons étendu cette étude à l'octanedione-4.5, mais en partant cette fois des monosemicarbazone et thiosemicarbazone de cette dicétone. Ces monosemicarbazones ont été décrites dans le tableau I.

Nous avons essayé de cycliser ces monosemicarbazones en milieu acide et basique, mais le produit final est une triazine éthylénique 3 dans les deux cas

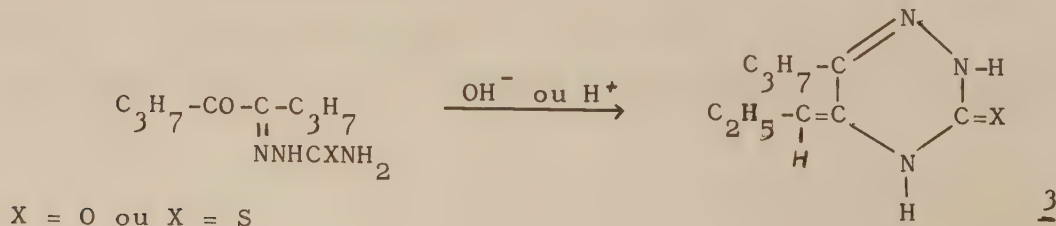
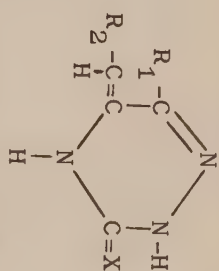


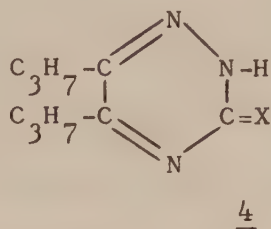
TABLEAU III



N°	R ₁	R ₂	H ₂	H ₄	OCH ₃	C-H	CH ₂	CH ₃	phényl	X
17	C ₆ H ₅	CH ₃	10,50 _s	9,20 _s		4,60 _q		1,60 _d	7,50 _s	
18	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	10,45 _s	9,20 _s	3,75 _s	4,65 _q		1,60 _d	6,90 _d 7,40 _d	
19	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	10,35 _s	9,00 _s		4,50 _t	2,10 _m	0,90 _t	7,40 _s	O
20	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	10,50 _s	9,20 _s	3,80 _s	4,60 _t	2,10 _m	0,90 _t	7,00 _d 7,40 _d	
21	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	9,20 _s	8,50 _s		4,70 _t				
22	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	9,72 _s	8,10 _s		4,80 _t	1,70 _m	1,00 _t		
23	C ₆ H ₅	CH ₃	11,80 _s	10,50 _s		4,80 _q		1,70 _d	7,50 _s	S

Ces réactions nous permettent de tirer la conclusion suivante :

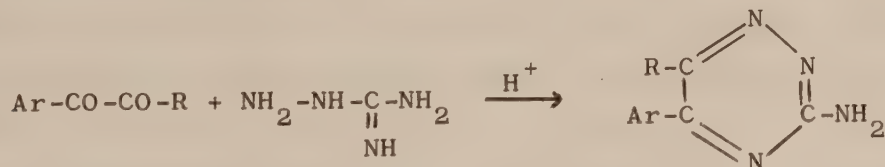
- il n'est pas possible, en partant de la monosemi-carbazone, de la cycliser en milieu basique pour obtenir un composé du type 4 comme dans le cas des monosemicarbazones des α -dicétones de formule Ar-CO-CO-R.



La structure de nos composés 3 a été démontrée par RMN (Tableau III). En effet vers 4,75 ppm environ, on a un proton couplé avec le CH₂ du radical éthyle et les deux protons portés par les azotes en 2 et 4 sont identifiabiles à champ faible et ils disparaissent par échange avec D₂O.

VII- Amino-3 triazines.

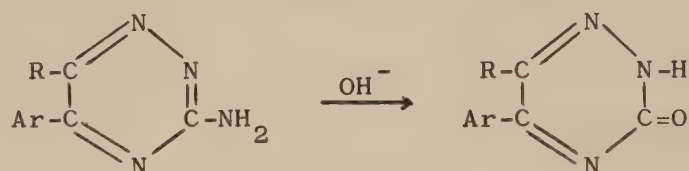
Quelques amino-3 triazines sont déjà connues (14) et en particulier la diphényl-5,6 amino-3 as-triazine. Nous avons étudié la condensation du carbonate d'aminoguanidine avec les α -dicétones Ar-CO-CO-R. La réaction n'a pu être effectuée qu'en milieu acide du fait de l'insolubilité du carbonate d'aminoguanidine en milieu basique.



L'étude de ces composés nous a montré qu'il n'y avait pas d'apparition de tautomérie énamine-imine ce qui nous a fait penser que le groupement alcoyl pourrait se trouver en position 6.

R	Ar	NH ₂	OCH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₃	phényl
C ₃ H ₇	R=C ₃ H ₇	5,50 s		2,70 m	1,70 m	1,00 t	
CH ₃	C ₆ H ₅	6,00 s				2,60 s	7,10 s
C ₂ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	6,90 s	3,90 s		2,90 q	1,12 t	7,10 d 7,70 d
C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	7,10 s		2,70 m	1,70 m	0,80 t	7,60 s

Nous avons essayé de préciser la position du substituant alcoyle. Pour cela nous avons traité une de ces amino-3 triazines par une base ce qui nous a donné une aryl-5 alcoyl-6 triazinone-3 déjà identifiée.



D'autre part les spectres RMN (tableau ci-dessus) nous indiquent qu'il n'y a pas de tautomérie imine-amine du groupe NH₂ en 3.

VIII- Conclusion.

Nous avons, dans ce chapitre, synthétisé des monosemi-carbazones et défini leur structure. Nous les cyclisons en milieu acide et basique pour obtenir des composés différents. Pour définir la structure de ces composés, nous avons souvent eu recours à l'hydrogénation et autres réactions d'addition sur ces composés. Ces réactions, feront l'objet du chapitre II.

IX- Partie expérimentale.

Les spectres IR ont été effectués sur spectromètre Perkin-Elmer, modèle 21 à optique et prisme en NaCl (précision 20cm^{-1} vers $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$, $5\ \text{cm}^{-1}$ vers $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, $2\ \text{cm}^{-1}$ vers $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$) en pastilles de KBr à cause de l'insolubilité des composés.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareil Varian A 60 dans le diméthylsulfoxyde deutérié, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne. Les spectres des aminotriazines ont été effectués dans le deutérochloroforme.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Leitz et ne sont pas corrigés.

Les microanalyses ont été effectuées au laboratoire de micro-analyse de la Sorbonne par M.E. DORME.

I) Monosemicarbazones.

Elles sont toutes préparées selon le même mode opératoire. Nous décrirons la préparation de la monosemicarbazone de la (p-méthoxyphényl)-1 propanedione-1,2 2. On dissout 2,46 g de chlorhydrate de semicarbazide et 1,64 g d'acétate de sodium dans 50cm^3 d'eau, on ajoute 3,56 g de dicétone dans 50cm^3 de méthanol, la solution obtenue est agitée pendant une heure, à température ambiante. Les cristaux qui ont ainsi précipité, sont essorés.

On recristallise dans le méthanol. F = 204° . Rendement : 72 %.

* Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$

calc. %	C = 56,16	; H = 5,57	; N = 17,86
tr.	55,85	5,52	18,50

- Monosemicarbazone de la phényl-1 butanedione-1,2 3
($\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$)

F = 167° (alcool) - Rendement 66 %

* Analyse $C_{11}H_{13}N_3O_2$

Calc. % C = 60,26 ; H = 5,98 ; N = 19,15
tr. 60,41 5,93 18,99

- Monosemicarbazone de la (p-méthoxyphényl)-1
butanedione-1,2 4

($R_1 = p-CH_3OC_6H_4$, $R_2 = C_2H_5$)

F = 206° (alcool) - Rendement 87 %

* Analyse $C_{12}H_{15}N_3O_3$

calc. % C = 57,82 ; H = 6,07 ; N = 16,86
tr. 58,02 6,10 16,84

- Monosemicarbazone de la phényl-1 pentanedione-1,2 5

($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = C_3H_7$)

F = 156° (alcool) - Rendement 70 %

* Analyse $C_{12}H_{15}N_3O_2$

calc. % C = 61,78 ; H = 6,48 ; N = 18,02
tr. 61,68 6,65 17,92

- Monosemicarbazone de la (p-méthoxyphényl)-1
pentanedione-1,2 6

($R_1 = p-CH_3OC_6H_4$, $R_2 = C_3H_7$)

F = 186° (alcool) - Rendement 62 %

* Analyse $C_{13}H_{17}N_3O_3$

calc. % C = 59,30 ; H = 6,51 ; N = 15,96
tr. 58,99 6,29 16,23

- Monosemicarbazone de la phényl-1 isopentanedione-1,2 51

($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = iso-C_3H_7$)

F = 155° (alcool) - Rendement 55 %

* Analyse $C_{12}H_{15}N_3O_2$

calc. % C = 61,78 ; H = 6,48 ; N = 18,02

tr. 61,72 6,47 17,96

Spectre RMN (DMSO d_6)

N-H 9,40 ppm (s) (1 H)
 NH₂ 6,30 ppm (s) (2 H)] disparaissent après addition de D₂O

C₆H₅ 7,70 ppm (m) (5 H)

C-H 2,70 ppm (m) (1 H)

2 CH₃ 1,10 ppm (d) (6 H)

- Monosemicarbazone de l'octanedione-4,5 7
 (R₁ = R₂ = C₃H₇)

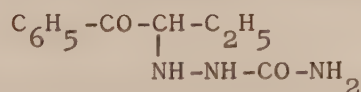
F = 98° (alcool) - Rendement 53 %

* Analyse $C_9H_{17}N_3O_2$

calc. % C = 54,25 ; H = 8,60 ; N = 21,09

tr. 53,92 8,42 20,97

- Produit de réduction de la monosemicarbazone de la phényl-1 butanedione-1,2 52



On prépare une solution avec 4,5 g d'acide succinique, 50cm³ NaOH 1 N, 125 cm³ CH₃OH, on complète à 250 cm³ avec de l'eau.

Dans 200cm³ de ce mélange, on dissout 2 g de $C_6H_5-CO-\underset{\substack{| \\ N-NH-CO-NH_2}}{C}-C_2H_5$

on met cette solution dans le compartiment cathodique, le reste du mélange sert d'anolyte.

pH de la solution = 5,98 E = - 1,15 V

i_o = 100 mA i_f = 10 mA

Nombre théorique de coulombs = 1 765 pour 2 F

" mesuré " " = 1 760 " "

Au cours de l'électrolyse, la monosemicarbazone se dissout peu à peu, et le produit réduit précipite sous forme de cristaux blancs, on filtre et recristallise dans l'éthanol F = 178° - Rendement 65 %. Le produit est identifié par RMN et IR.

* Analyse $C_{11}H_{15}N_3O_2$

calc. %	C = 59,71	; H = 6,83	; N = 18,99
tr.	59,24	6,27	18,87

Spectre RMN (DMSO d_6)

C_6H_5	2 massifs	7,60 et 8,00 ppm	(5 H)	
N-H	6,90 ppm	(s)	(1 H)	
N-H	5,00 ppm	(d)	(1 H)	couplé avec C-H
NH ₂	5,90 ppm	(s)	(2 H)	
C-H	4,40 ppm	(m)	(1 H)	(donne un triplet après addition de D ₂ O)
CH ₂	1,60 ppm	(m)	(2 H)	
CH ₃	0,80 ppm	(t)	(3 H)	

Spectre IR (KBr)

$$\nu_{C=O} = 1\ 670\ cm^{-1}$$

$$\nu_{N-H} = 3\ 300\ cm^{-1}$$

- Monothiosemicarbazone de l'octanedione-4,5 8
(R₁ = R₂ = C₃H₇)

On dissout 4 g de dicétone dans 30cm³ d'éthanol et 3 g de thiosemicarbazide dans la quantité suffisante de DMSO, on agite à température ordinaire. On refroidit à - 5° ; la monothiosemicarbazone précipite. Elle est essorée et recristallisée dans l'éthanol. F = 98° - Rendement 65 %.

* Analyse $C_9H_{17}N_3OS$

calc. %	C = 50,22	; H = 7,96	; N = 19,52	; S = 14,86
tr.	50,27	8,02	19,61	14,68

II) Aryl-5 alcoyl-6 as-triazines

Elles sont toutes préparées, par cyclisation en milieu basique, de la monosemicarbazone correspondante.

1 g de monosemicarbazone est chauffé, à reflux, pendant 20 mn dans 20cm³ d'une solution de soude à 10 %. On laisse refroidir et on acidifie avec précautions par HCl 1 N. La triazine précipite, elle est essorée et recristallisée dans l'alcool.

- (p-méthoxyphényl)-5 méthyl-6 as-triazinone-3 10

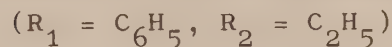


F = 227° (méthanol) - Rendement 42 %

* Analyse C₁₁H₁₁N₃O₂

calc. %	C = 60,82	; H = 5,10	; N = 19,35
tr.	60,23	5,62	18,97

- phényl-5 éthyl-6 as-triazinone-3 11

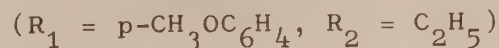


F = 172° (éthanol) - Rendement 64 %

* Analyse C₁₁H₁₁N₃O

calc. %	C = 65,67	; H = 5,51	; N = 20,88
tr.	65,57	5,74	20,90

- (p-méthoxyphényl)-5 éthyl-6 as-triazinone-3 12

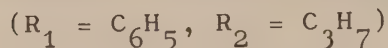


F = 201° (éthanol) - Rendement 53 %

* Analyse C₁₂H₁₃N₃O₂

calc. %	C = 62,32	; H = 5,67	; N = 18,17
tr.	62,17	6,01	17,96

- phényl-5 propyl-6 as-triazinone-3 13



F = 148° (éthanol) - Rendement 47 %

* Analyse $C_{12}H_{13}N_3O$

calc. % C = 66,95 ; H = 6,09 ; N = 19,52

tr. 66,65 6,25 19,70

- (p-méthoxyphényl)-5 propyl-6 as-triazinone-3 14



F = 174° (éthanol) - Rendement 44 %

* Analyse $C_{13}H_{15}N_3O_2$

calc. % C = 63,66 ; H = 6,16 ; N = 17,13

tr. 63,70 5,87 17,04

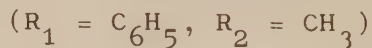
III) Alcoyl-5 aryl-6 as-triazines

Elles sont préparées de deux manières :

a) par chauffage, pendant trois heures, de quantités équimoléculaires de dicétone et de chlorhydrate de semicarbazide, dans l'acide acétique à 90 % (50cm³ pour 4 g de dicétone).

b) par chauffage, pendant trois heures, de la monosemi-carbazone préalablement préparée dans l'acide acétique à 90 %. La séparation des produits est identique dans les deux cas : après refroidissement, on verse dans 200cm³ d'eau. La triazine qui a précipité est essorée et recristallisée dans l'alcool.

- Ethylidène-5 phényl-6 as-triazinone-3 17



F = 213° (éthanol) - Rendement 20 %

* Analyse $C_{11}H_{11}N_3O$

calc. % C = 65,67 ; H = 5,51 ; N = 20,88
tr. 65,54 5,64 20,88

- Ethylidène-5 (p-méthoxyphényl)-6 as-triazinone-3
18

($R_1 = p-CH_3OC_6H_4$, $R_2 = CH_3$)

F = 200° (éthanol) - Rendement 10 %

* Analyse $C_{12}H_{13}N_3O_2$

calc. % C = 62,32 ; H = 5,67 ; N = 18,17
tr. 62,19 5,82 18,30

- Ethylidène-5 phényl-6 as-triazinethione-3 23

($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$)

F = 210° (éthanol) - Rendement 24 %

* Analyse $C_{11}H_{11}N_3S$

Calc. % C = 60,82 H = 5,10 S = 14,73 N = 19,35
tr. % 60,82 H = 4,98 S = 14,92 N = 19,12

- Propylidène-5 phényl-6 as-triazinone-3 19

($R_1 = C_6H_5$; $R_2 = C_2H_5$)

F = 148° (éthanol) - Rendement 12 %

* Analyse $C_{12}H_{13}N_3O$

calc. % C = 66,95 ; H = 6,09 ; N = 19,52
tr. 66,60 5,87 19,54

- Propylidène-5 (p-méthoxyphényl)-6 as-triazinone
-3 20

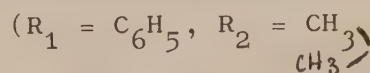
($R_1 = p-CH_3OC_6H_4$, $R_2 = C_2H_5$)

F = 157° (éthanol) - Rendement 4 %

* Analyse $C_{13}H_{15}N_3O_2$

calc. %	C = 63,66	; H = 6,16	; N = 17,18
tr.	63,72	5,93	16,98

- Isopropylidène-5 phényl-6 as-triazinone-3 53



F = 202° (éthanol) - Rendement 34 %

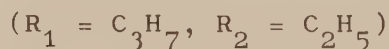
* Analyse $C_{12}H_{13}N_3O$

calc. %	C = 66,95	; H = 6,09	; N = 19,52
tr.	66,72	5,94	19,46

Spectre RMN (DMSO d_6)

C_6H_5	7,50 ppm	(s)	(5 H)	
CH_3	1,80 ppm	(s)	(3 H)	
CH_3	1,20 ppm	(s)	(3 H)	
N_2H	10,36 ppm	(s)	(1 H)	disparaissent avec addition de D_2O
N_4H	9,05 ppm	(s)	(1 H)	

- Propylidène-5 propyl-6 as-triazinone-3 21



Elle est obtenue :

a) par action de l'octanedione sur le chlorhydrate de semicarbazide, à chaud, en milieu acétique,

b) par cyclisation de la monosemicarbazone, à chaud, dans l'acide acétique, ou en solution alcaline selon les modes opératoires déjà décrits.

F = 130° (éthanol) - Rendement 47 %

* Analyse $C_9H_{15}N_3O$

calc. %	C = 59,64	; H = 8,34	; N = 23,79
tr.	60,02	8,25	23,77

- Propylidène-5 propyl-6 as-triazinethione-3 22
 $(R_1 = C_3H_7, R_2 = C_2H_5)$

Elle est préparée par les mêmes techniques que la triazinone correspondante, en partant de la thiosemicarbazide ou de la thiosemicarbazone.

F = 157° (éthanol) - Rendement 52 %

* Analyse $C_9H_{15}N_3S$

calc. %	C = 54,80	; H = 7,67	; N = 21,31	; S = 16,22
tr.	54,89	7,57	21,36	16,19

IV) Amino-3 as-triazines

Elles sont obtenues par condensation de quantités équimoléculaires de carbonate d'aminoguanidine sur une α -di-cétone trois heures au reflux, en milieu acétique. On laisse refroidir, on verse dans l'eau. La triazine qui précipite est essorée et recristallisée dans l'alcool.

- Phényl-5 méthyl-6 amino-3 as-triazine 54
 $(R_1 = CH_3, R_2 = C_6H_5)$

F = 142° (éthanol) - Rendement 56 %

* Analyse $C_{10}H_{10}N_4$

calc. %	C = 64,50	; H = 5,41	; N = 30,09
tr.	63,92	5,47	29,97

- (p-méthoxyphényl)-5 éthyl-6 amino-3 as-triazine 55
 $(R_1 = C_2H_5, R_2 = p-CH_3OC_6H_4)$

F = 150° (éthanol) - Rendement 48 %

* Analyse $C_{12}H_{14}N_4O$

calc. %	C = 62,59	; H = 6,13	; N = 24,33
tr.	62,42	6,20	24,12

- Phényl-5 propyl-6 amino-3 as-triazine 56

($R_1 = C_3H_7$, $R_2 = C_6H_5$)

F = 147° (éthanol) - Rendement 41 %

* Analyse $C_{12}H_{14}N_4$

calc. % C = 67,26 ; H = 6,59 ; N = 26,15

tr. 67,32 6,27 26,15

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.P. M'PACKO et N. VINOT, Comptes Rendus, 1970, 271 (C), 1 201
- 2 - W.D. EMMONS et J. FREEMANN, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 4 415
- 3 - W. RIGBY, J. Chem. Soc., 1951, 73
- 4 - Y. PASCAL, Ann. Chim., 1968, 3, 245
- 5 - Y. PASCAL, Ann. Chim., 1968, 3, 277
- 6 - C. PHILLIP et S. MÜLLER, Ann. Chem., 1937, 528, 296
- 7 - K.V. AUWERS, Ann. Chem. 1938, 535, 219
- 8 - S. ROSSI, Gazz. Chim. Ital. 1953, 8, 133
- 9 - J. ARMAND, L. BOULARES et J. PINSON, Comptes Rendus sous presse
- 10 - H. BILTZ et C. STELLBAUM, Ann. Chem. 1905, 339, 281
- 11 - J. KLOSA, Archiv. Pharm. 1955, 288, 465
- 12 - { H. BILTZ, T. ARND et C. STELLBAUM, Ann. Chem. 1905, 339, p. 243 à 294
M. POLONOVSKI, M. PESSON et P. RAJZMAN, Bull. Soc. Chim. 1955, 240
- 13 - J.A. ADAMS et R.G. SHEPHERD, Tetrahedron Letters, 1968, 2 747
- 14 - J.B. EKELEY, R.E. CARLSON et A.R. RONZIO, Rec. Trav. Chim. 1940, 59,
496. J.A. ELVIDGE, G.T. NEWBOLD, I.R. SENCIALI et T.G. SYMES,
J. Chem. Soc. 1964, 4 157.

CHAPITRE II

I- Introduction

II- Hydrogénation

III- Addition des organomagnésiens

IV- Addition des alcools

V- Conclusion et discussion des résultats

VI- Partie expérimentale

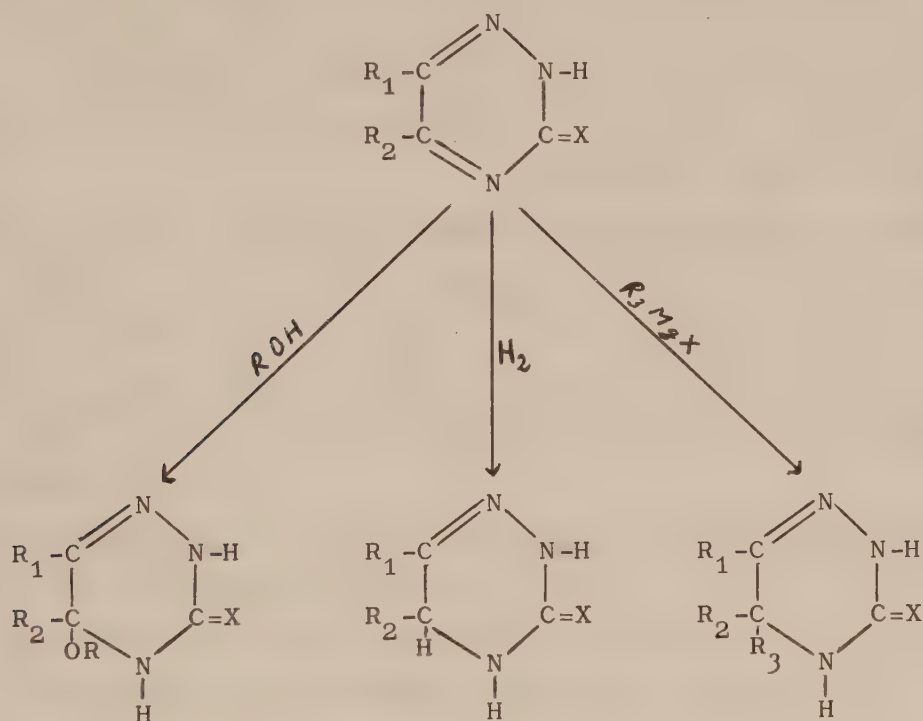
VII- Bibliographie.

I- Introduction.

Nous avons constaté que les triazines que nous avons préparées étaient très réactives vis-à-vis d'un certain nombre d'agents nucléophiles. Nous nous sommes attachés à l'étude de l'addition d'alcools et d'organomagnésiens.

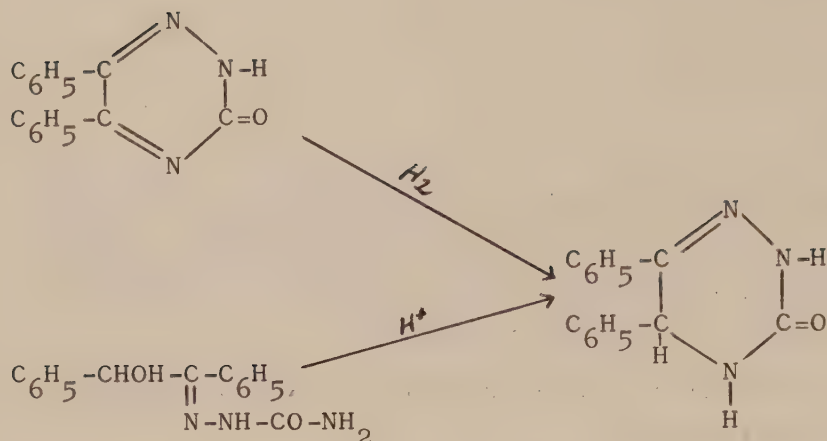
Nous avons essayé de définir les conditions et les limites de cette réactivité particulière.

Nous avons aussi hydrogéné nos triazines afin de pouvoir plus facilement justifier la structure des composés obtenus.



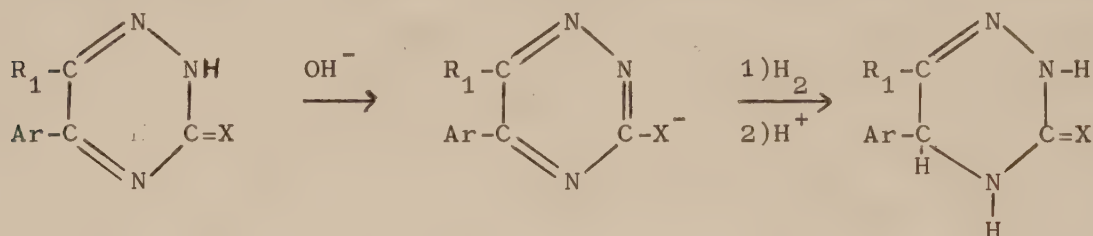
II- Hydrogénation.

BILTZ (1) et POLONOVSKI (2) ont montré qu'il était possible d'hydrogéner chimiquement ou catalytiquement la diphényl-5,6 triazinoné-3, et ils ont mis en évidence le fait que l'absorption d'hydrogène s'arrêtait après fixation d'une mole. Ils ont prouvé la structure du composé obtenu en le comparant à la triazine préparée par cyclisation de la monosemicarbazone de la benzoïne;

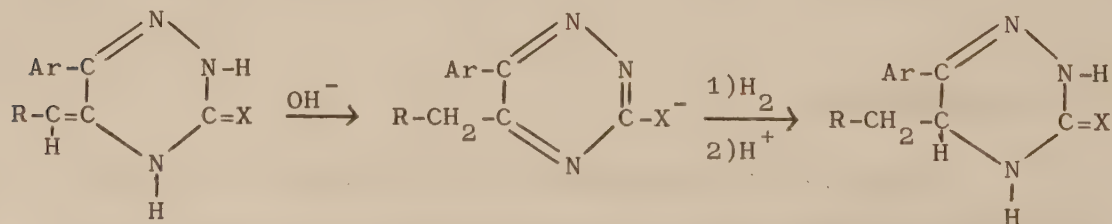


Nous avons étendu cette réaction aux aryl-5 (ou 6) triazinones (ou thiones)-3 que nous avons préparées. Par hydrogénation catalytique, en solution aqueuse de soude à 10 %, en présence de Nickel de Raney, les triazines étudiées absorbent une molécule d'hydrogène et fournissent les dihydro-4,5 triazines correspondantes, avec des rendements de 25 à 50 %.

Pour les aryl-5 triazines, le schéma réactionnel est le suivant :



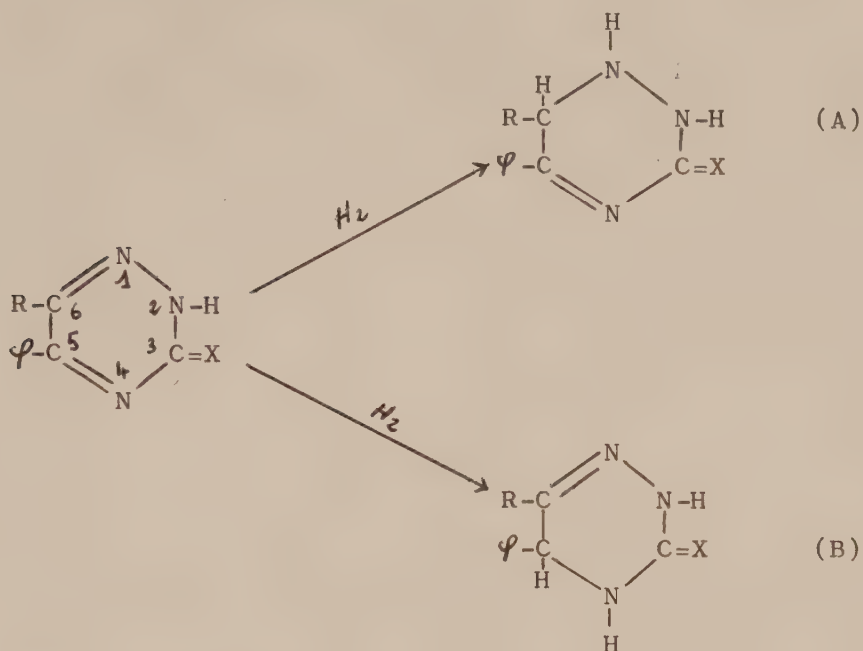
Dans le cas des aryl-6 triazines, nous avons montré, au chapitre précédent, qu'en milieu basique la forme énamine se transformait en forme imine, ce qui nous conduit donc à un produit à hydrogérer ayant un noyau triazinique identique au précédent :



Dans les mêmes conditions la diméthyl-5,6 triazinone (ou thione)-3 donne des résines. Par contre, les dipropyl-5,6 triazinones (ou thiones)-3 s'hydrogènent en dihydro-4,5 triazinones (ou thiones)-3.

La structure des composés obtenus a été mise en évidence par leur spectre infrarouge qui indique la présence d'un groupement C=O et de NH et surtout par R.M.N. (tableau I).

Dans le cas des aryl-5 triazines, il est possible d'envisager deux sites d'addition;



Si l'addition se fait en 1,6 (A) le spectre R.M.N. doit nous montrer le couplage de H_6 avec H_1 et de H_6 avec le CH_2 du groupement R en α .

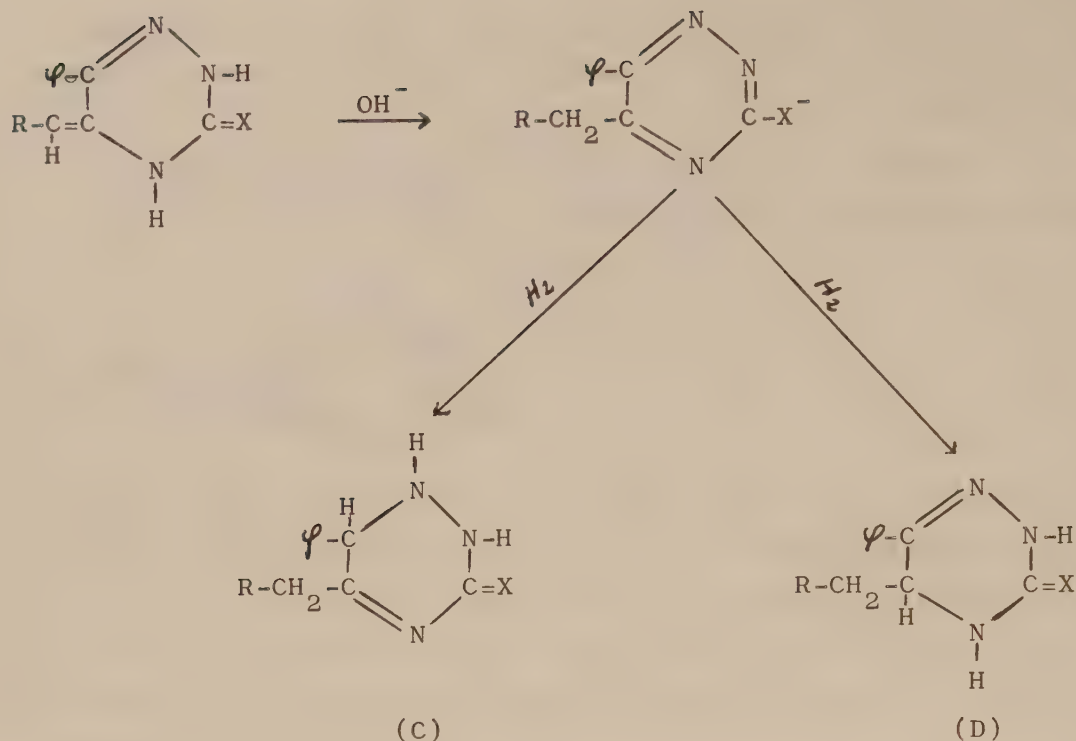
Si le composé obtenu répond à la formule (B) nous aurons à ce moment un seul couplage entre H_4 et H_5 .

Les spectres R.M.N. de nos dihydrotriazines montrent un seul couplage ce qui fait que nous avons retenu la formule B.

D'autre part nous avons pu confirmer les positions relatives sur les spectres des protons en 2 et en 4 par irradiation.

En effet en irradiant le proton en 2, le spectre n'est pas modifié, mais par contre l'irradiation de H_4 fait disparaître le couplage H_4-H_5 .

Pour les aryl-6 triazines on peut également envisager deux sites pour l'hydrogénation :



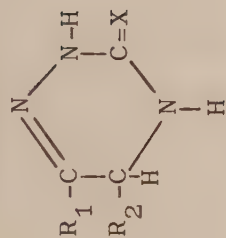
Si nous retenons la formule (C) le spectre de R.M.N. doit présenter un seul couplage $\text{H}_1\text{-H}_6$. Par contre dans le cas du composé (D) H_5 doit être couplé avec H_4 et le CH_2 en α .

L'examen des spectres de R.M.N. qui ont été enregistrés indique que la formule (D) est correcte. De plus par irradiation de H_2 , le spectre n'est pas modifié. Par contre il est fortement modifié quand on irradie H_4 le multiplet dû à H_5 se transforme en un triplet par couplage uniquement avec le CH_2 en α .

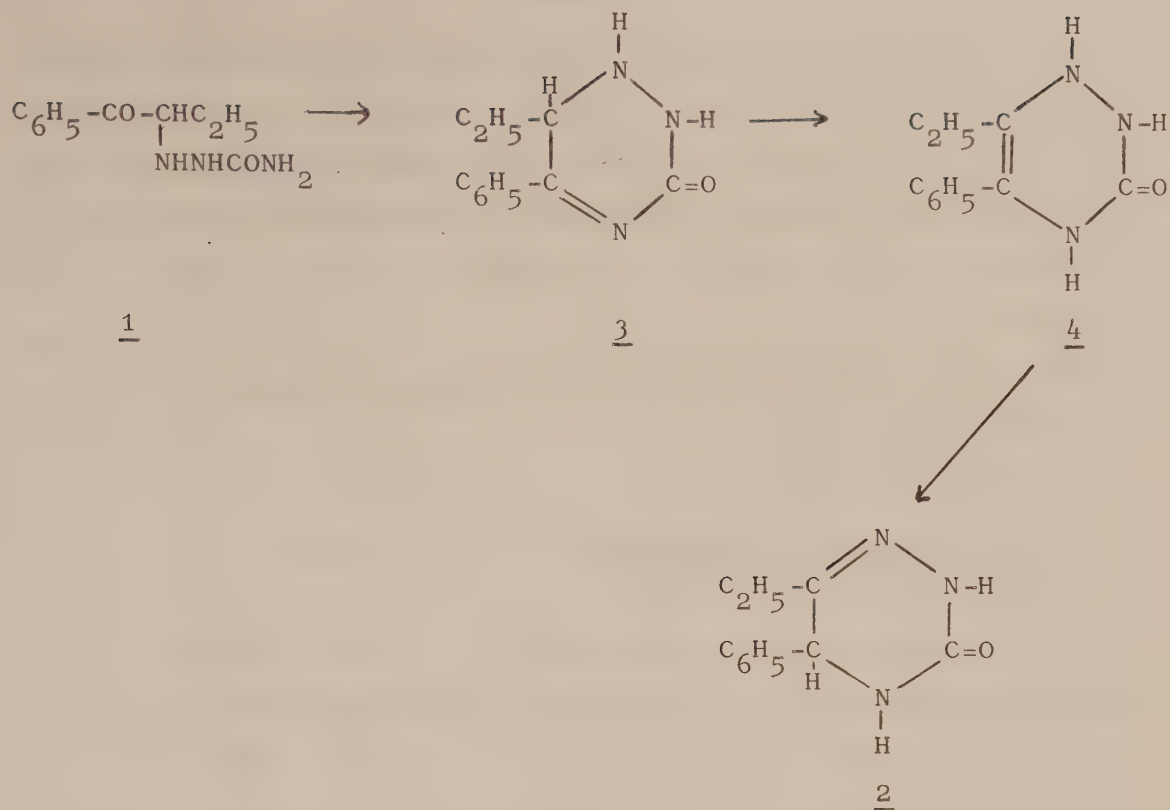
Nous avons essayé de cycliser le produit de réduction de la monosemicarbazone de la phényl-1 butanedione-1,2 1, en milieu acide. Mais nous obtenons toujours la phényl-5 éthyl-6 dihydro-4,5 as triazinone-3 2 alors qu'il était logique d'obtenir la phényl-5 éthyl-6 dihydro-1,6 as triazinone-3 3.

Les diverses observations faites au cours de cette cyclisation nous permettent de proposer le schéma suivant :

TABLEAU I



°	R ₁	R ₂	H ₂	H ₄	H ₅	OCH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₃	phényl	X
4	CH ₃	C ₆ H ₅	9,60 _s	7,50 _s	4,90 _d				1,70 _s	7,35 _s	
5	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	9,65 _s	7,60 _s	4,90 _d			2,10 _q	0,90 _t	7,30 _s	
6	C ₂ H ₅	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	9,70 _s	7,50 _s	4,90 _d	3,75 _s		2,10 _q	0,90 _t	6,90 _d 7,20 _d	
7	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	9,86 _s	7,70 _s	4,50 _m			1,50 _q	0,80 _t	7,40 _m	
8	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	9,72 _s	7,40 _s	4,50 _m	3,75 _s		1,50 _m	0,80 _t	6,90 _d 7,70 _d	
9	C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	9,60 _s	7,50 _s	4,90 _d		2,10 _m	1,50 _m	0,80 _t	7,35 _s	
10	C ₃ H ₇	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	9,60 _s	7,50 _s	4,85 _d	3,75 _s	2,00 _m	1,45 _m	0,80 _t	6,90 _d 7,20 _d	
11	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇	9,80 _s	7,70 _s	4,60 _m			1,40 _m	0,80 _m	7,40 _m	
12	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	p-OCH ₃ C ₆ H ₄	10,00 _s	7,90 _s	5,60 _d	3,70 _d				6,80 _d 7,20 _d 7,60 _d	
13	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	10,80 _s	8,80 _s	5,60 _m		2,20 _m	1,50 _m	0,80 _m		
14	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	9,25 _s	8,30 _s	3,90 _m		2,30 _m	1,50 _m	1,00 _m		
15	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	11,18 _s	9,30 _s	4,90 _d		2,20 _q	1,00 _t		7,40 _m	
16	C ₆ H ₅ 7,7 _m	C ₆ H ₅	11,40 _s	9,60 _s	5,70 _d					7,30 _s	

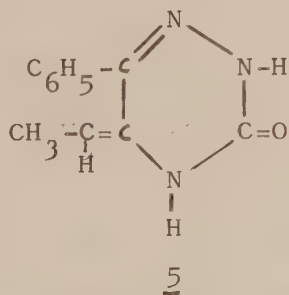


Nous passons de 3 à 2 par l'intermédiaire d'un composé dihydro-1,4 4 qui se transpose.

Le produit de réduction de la monosemicarbazone du benzile présente le même comportement, on retrouve la diphényl-5,6 dihydro-4,5 as-triazinone-3.

Dans les deux cas on obtient donc les dihydro-4,5, qui, probablement, sont thermodynamiquement plus stables.

De plus, dans le cas de 1, on obtient outre 2 l'éthylidène-5 phényl-6 as triazinone-3 5



L'obtention de 5 peut être expliquée par la réoxydation de 1 en monosemicarbazone qui se cyclise en milieu acide selon le schéma déjà décrit.

En conclusion, l'étude de cette hydrogénation nous permet ainsi d'apporter une confirmation aux structures que nous avons proposées au chapitre précédent. Elle nous confirme également que dans les conditions opératoires décrites au début de ce chapitre, l'hydrogène se fixe en 4,5 indépendamment du substituant en position 5.

D'autre part, les essais d'hydrogénation catalytique en solution alcoolique des amino-3 triazines disubstituées en -5,6 se sont soldés par un échec.

III- Action des organomagnésiens.

MUSTAFA et collaborateurs (3) ont fait réagir les organomagnésiens sur la diphényl-5,6 triazinone-3 et ont montré qu'il y avait addition en 4,5, ce qui donne des diphényl-5,6 alcoyl-5 dihydro-4,5 triazinones-3.

Ayant mis en évidence que l'hydrogénation des triazines préparées était une réaction facile, il nous a semblé qu'il serait nécessaire de compléter cette étude par l'action des organomagnésiens.

Nous avons fait réagir sur les alcoyl-6 aryl-5 triazinones-3 et sur la diphényl-5,6 triazine thione-3 l'iodure de méthylmagnésium, les bromures d'éthyl et d'isobutylmagnésium, en solution étherée.

La réaction ne donne aucun résultat dans le cas du bromure d'isopropylmagnésium, probablement du fait de l'encombrement stérique.

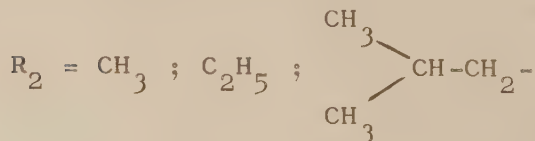
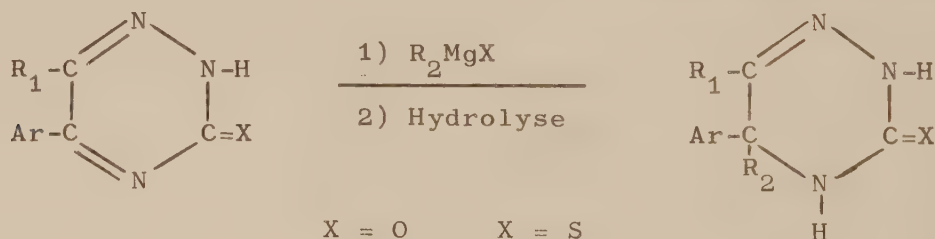
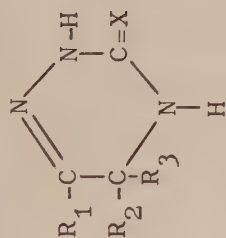


TABLEAU 2



	R ₁	R ₂	R ₃	H ₂	H ₄	OCH ₃	CH	CH ₂	CH ₃	phényl	X
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	11,45 s	9,40 s				1,80 s	7,40 d	
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	11,40 s	9,20 s			2,20 m	0,80 t	7,30 d	
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		11,40 s	9,40 s		1,60 m	2,20 d	0,50 d	1,00 d	7,30 d
	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	10,20 s	7,70 s	3,72 3,75			1,70 s	7,20 m	
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	9,70 s	7,60 s			2,20 m	1,00 t	1,65 s	
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	9,70 s	7,50 s			2,00 m	0,90 m	7,40 s	
	C ₂ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	9,67 s	7,50 s	3,80 s		2,10 m	1,00 t	1,60 s	6,90 7,30 d
	C ₂ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	9,60 s	7,40 s	3,80 s		2,00 m	0,85 m	6,90 d	7,20 d

La diphényl-5,6 triazine thione-3 réagit avec les organomagnésiens pour conduire aux alcoyl-5 dihydro-4,5 triazine thiones-3 avec des rendements de l'ordre de 70 %.

Pour les phényl-5 alcoyl-6 triazinones-3 les rendements sont de l'ordre de 40 %.

Par contre en ce qui concerne les bis (p-méthoxyphényl)5,6 triazinones ou (thiones)-3 les organomagnésiens réagissent très mal, les rendements sont faibles et de plus la récupération des produits finaux est difficile.

La structure des produits obtenus a été mise en évidence par leurs spectres de R.M.N. (tableau 2) dont la principale caractéristique est la présence des protons portés par les azotes en position 2 et 4 et qui sont facilement échangeables avec D_2O . Les signaux dûs à ces protons ont des déplacements chimiques en accord avec ceux que MUSTAFA (loc. cit.) avait observé pour les produits de réaction des organomagnésiens avec la diphényl-5,6 triazinone-3.

D'autre part, si nous comparons les déplacements chimiques de ces protons avec les déplacements des mêmes produits hydrogénés décrits précédemment, nous constatons une bonne corrélation des résultats, ce qui milite en faveur d'une addition sur la liaison -4,5.

IV- Addition des alcools.

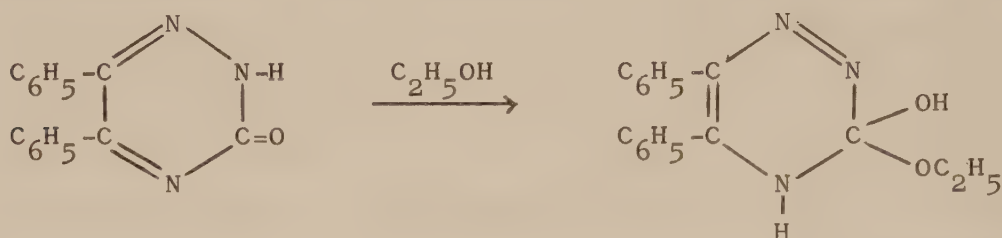
On sait que dans le cas d'un certain nombre de composés hétérocycliques polyazotés tels que les azanaphtalènes, il est facile de fixer une ou plusieurs molécules d'eau, de méthanol ou d'éthanol sur les doubles liaisons $C=N$ (4).

A l'heure actuelle, de telles additions ont fait l'objet de peu d'études dans le cas des dérivés polyazotés monocycliques.

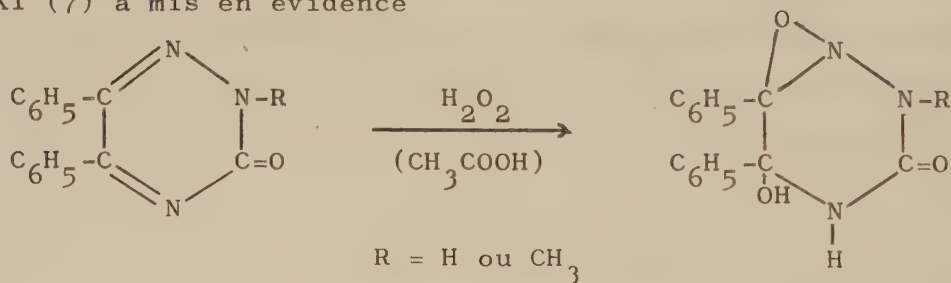
Dans le cas particulier des triazines, il a été montré que l'on pouvait s'attendre à une addition d'alcool dans le cas de l'azauracile (5)



LAASKO (6) avait également constaté une fixation d'éthanol sur la diphenyl-5,6 triazinone-3. Si son analyse élémentaire est satisfaisante, par contre la structure attribuée au produit n'a pas été démontrée. Cet auteur avait pensé que la fixation se faisait sur le CO;



SASAKI (7) a mis en évidence



le fait que le produit d'oxydation de la diphenyl 5,6 as-triazinone-3 était en réalité un hydrate provenant de l'addition d'une molécule d'eau sur la liaison-4,5.

Très récemment on a montré par R.M.N. (8) que la triazine 1,2,4 fixait une molécule d'eau sur la liaison 4,5. Ce composé ne pouvant être isolé de la solution aqueuse.

Les triazines que nous avons étudiées ne semblent pas fixer d'eau, mais certaines d'entre elles additionnent une à deux moles de méthanol ou d'éthanol. Cette addition se fait par simple contact du produit avec l'alcool, elle est généralement totale après 24 heures et peut être suivie par R.M.N.



Nous avons étudié deux facteurs essentiels de cette addition.

a) La nature de l'alcool.

Seuls le méthanol et l'éthanol conduisent à une addition, le n-propanol et le n-butanol ne s'additionnent pas, dans les mêmes conditions.

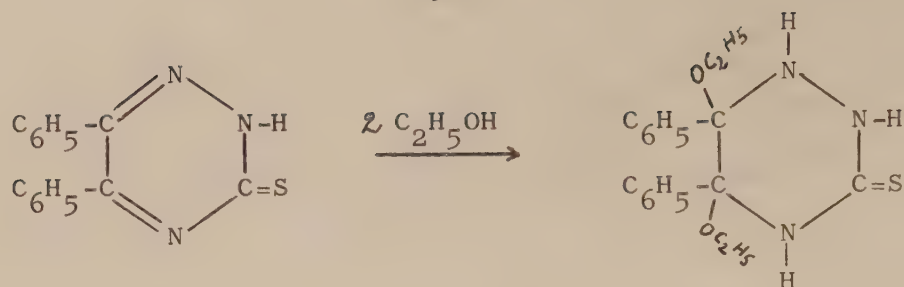
b) L'influence du substituant en position 5.

Seules les triazinones (ou thiones)-3 ayant un phényl en 5 peuvent fixer une molécule d'alcool. Un groupement p-méthoxyphényle en position 5 empêche toute réaction de se produire. Cela est dû vraisemblablement au pouvoir donneur d'électrons du groupement méthoxylé.

	R = C ₆ H ₅ Ar = C ₆ H ₅	R = Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	R = alcoyl Ar = C ₆ H ₅	R = alcoyl Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄
CH ₃ OH	+	-	+	-
C ₂ H ₅ OH	+	-	+	-

- + possibilité d'addition
- impossibilité d'addition

Il est à noter que dans le cas de la diphényl-5,6 triazine thione-3, il est possible de fixer deux molécules d'éthanol.



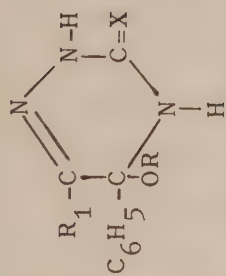
Ce qui conduit à une tétrahydrotriazine.

Ces produits ne peuvent être identifiés par leur point de fusion du fait que celui-ci est identique, que le produit contienne de l'alcool ou pas. On peut justifier cette observation par une perte de l'alcool au-dessous du point de fusion du produit comme cela a déjà été montré dans le cas des hydroxy-2 ptéridines (loc. cit.).

Il est cependant possible de déterminer leur structure par le fait que l'analyse élémentaire montre bien la présence de cette mole d'alcool et par l'étude des spectres R.M.N. et I.R. (tableau III). Les spectres R.M.N. nous montrent l'apparition d'un CH_3 ou d'un C_2H_5 , et d'un proton à champ faible que l'on peut attribuer à H_4 par comparaison avec le même proton des dihydro-4,5 triazines.

X = O	H_2	H_4	R	H_2	H_4	X = S
	10,18	8,00	H	11,40	9,60	
	10,85	8,34	OCH_3	12,18	10,00	
	10,82	8,32	OC_2H_5	12,15	10,00	

TABLEAU 3



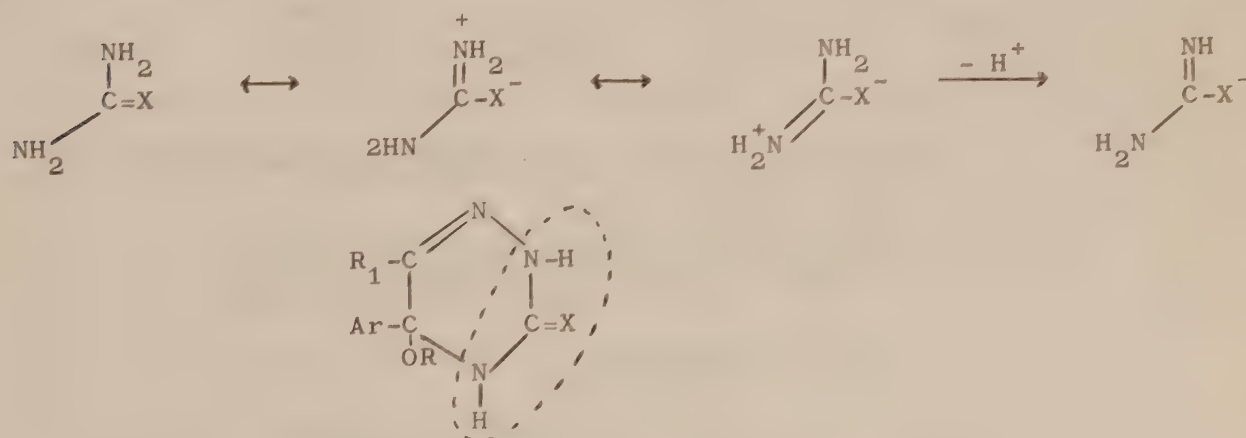
N°	R_1	R	H_2	H_4	OCH_3	CH_2	CH_2	CH_3	phényl	X
45	C_6H_5	CH_3	10,85 _s	8,34 _s	3,30 _s				7,20 _m	O
46	C_6H_5	C_2H_5	10,82 _s	8,30 _s			3,60 _q	1,20 _t	7,40 _m	
47	C_2H_5	C_2H_5	10,20 _s	8,20 _s			1,80 _m	0,90 _m	7,50 _s	
48	C_3H_7	CH_3	10,30 _s	8,20 _s	3,20 _s	1,80 _m	1,20 _m	0,70 _t	7,40 _s	
49	C_6H_5	CH_3	12,18 _s	10,00 _s	3,30 _s				7,40 _m	S
50	C_6H_5	C_2H_5	12,15 _s	10,00 _s			3,50	1,20	7,40 _m	

V- Conclusion.

L'étude de l'hydrogénation, de l'addition des organomagnésiens et des alcools a mis en évidence une similitude dans ces réactions : à savoir que l'addition a toujours lieu en 4,5. Elle nous a également permis de confirmer la structure de nos aryl-5 alcoyl-6 triazines dans la mesure où toutes les réactions d'addition possibles avec les diaryl-5,6 triazines le sont également avec nos aryl-5 alcoyl-6 triazines.

Cette réactivité particulière d'une double liaison C=N peut à première vue paraître surprenante dans le cas de l'addition d'alcool. Cette dernière est à rapprocher de l'hydratation covalente des hétérocycles azotés (ptéridines, quinoxalines) étudiée par ALBERT (loc. cit.).

Cet auteur a en effet montré que l'on pouvait s'attendre à une réactivité particulière d'une double liaison C=N dans le cas de composés polyazotés en méta, du fait du pouvoir attracteur de l'azote doublement lié. D'autre part, le composé d'addition est stable, malgré la destruction de l'aromaticité du cycle si cette addition conduit à une forme stabilisée par résonance. Dans le cas de nos triazines, il apparaît une forme de résonance urée ou thiourée



qui contribue par la présence de plusieurs formes mésomères possibles à la stabilité du composé.

VI- Partie Expérimentale.

1°) Hydrogénation.

Toutes les triazines ont été hydrogénées de la même façon : 1g de sel de sodium de la triazine, dissous dans 100cm³ d'eau, est hydrogéné au contact de 2g de Nickel de Raney à température et pression ordinaires. Dès le début de l'hydrogénation, le produit réduit ^{précipite} partiellement. Après absorption de la quantité théorique d'hydrogène, on verse la solution (produit hydrogéné et catalyseur) dans un mélange alcool-acide acétique, on agite, on filtre. Ce filtrat est concentré, le produit précipite. On recristallise dans l'alcool.

- bis (p-méthoxyphényl)-5,6 dihydro-4,5 as-triazinone

-3 32

(R₁ = R₂ = p-CH₃OC₆H₄)

F = 247° (éthanol) - Rendement : 46 %

* Analyse C₁₇H₁₇N₃O₃

Calc. % C = 65,58 H = 5,50 N = 13,50

tr. 65,12 5,70 13,42

- phényl-5 méthyl-6 dihydro-4,5 as-triazinone-3 24

(R₁ = CH₃, R₂ = C₆H₅)

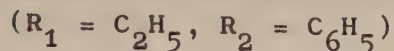
F = 226° (méthanol) - Rendement : 41 %

* Analyse C₁₀H₁₁N₃O

calc. % C = 63,47 H = 5,86 N = 22,21

tr. 63,52 5,67 22,12

- phényl-5 éthyl-6 dihydro-4,5 as-triazinone-3 25

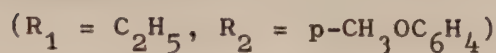


F = 210° (éthanol) - Rendement 47 %

* Analyse $C_{11}H_{13}N_3O$

calc. %	C = 65,00	H = 6,45	N = 20,68
tr.	64,42	6,89	20,79

- (p-méthoxyphényl)-5 éthyl-6 dihydro-4,5 as-triazinone
-3 26

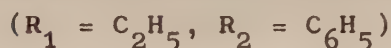


F = 174° (éthanol) - Rendement 44 %

* Analyse $C_{12}H_{15}N_3O_2$

calc. %	C = 61,78	H = 6,48	N = 18,02
tr.	61,42	6,32	17,93

- phényl-5 éthyl-6 dihydro-4,5 as-triazinethione-3 35

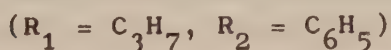


F = 174° (éthanol) - Rendement 27 %

* Analyse $C_{11}H_{13}N_3S$

calc. %	C = 60,26	H = 5,98	N = 19,15	S = 14,60
tr.	59,92	6,13	18,97	14,32

- Phényl-5 propyl-6 dihydro-4,5 as-triazinone-3 29

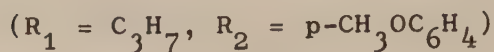


F = 166° (éthanol) - Rendement : 42 %

* Analyse $C_{12}H_{15}N_3O$

calc. %	C = 66,34	H = 6,96	N = 19,34
tr.	66,02	7,05	19,12

- (p-méthoxyphényl)-5 propyl-6 dihydro-4,5 as-triazinone
-3 30

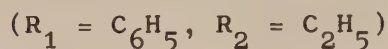


F = 147° (éthanol) - Rendement : 40 %

* Analyse $C_{13}H_{17}N_3O_2$

calc. %	C = 63,14	H = 6,93	N = 16,99
tr.	62,83	6,70	17,28

- Ethyl-5 phényl-6 dihydro-4,5 as-triazinone-3 27



F = 216° (éthanol) - Rendement : 40 %

* Analyse $C_{11}H_{13}N_3O$

calc. %	C = 65,00	H = 6,45	N = 20,68
tr.	65,27	6,17	20,14

- Ethyl-5 (p-méthoxyphényl)-6 dihydro-4,5 as-triazinone
-3 28

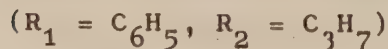


F = 224° (éthanol) - Rendement : 40 %

* Analyse $C_{12}H_{15}N_3O_2$

calc. %	C = 61,78	H = 6,48	N = 18,02
tr.	61,52	6,38	17,92

- Propyl-5 phényl-6 dihydro-4,5 as-triazinone-3 31

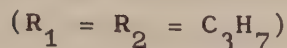


F = 196° (éthanol) - Rendement 30 %

* Analyse $C_{12}H_{15}N_3O$

calc. %	C = 66,34	H = 6,96	N = 19,34
tr.	66,05	6,76	19,02

- dipropyl-5,6 dihydro-4,5 as-triazinone-3 33



F = 110° (éthanol) - Rendement : 25 %

* Analyse $C_9H_{17}N_3O$

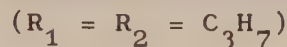
calc. %	C = 58,98	H = 9,35	N = 22,93
tr.	59,15	9,24	23,06

Spectre I.R. (KBr)

$$\nu C=O = 1680 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu N-H = 3200 \text{ cm}^{-1}$$

- Dipropyl-5,6 dihydro-4,5 as-triazinethione-3 34



F = 128° (éthanol) - Rendement : 34 %

* Analyse $C_9H_{17}N_3S$

calc. %	C = 54,25	H = 8,60	N = 21,09	S = 16,06
tr.	54,44	9,01	20,62	15,70

Spectre I.R. (KBr)

$$\nu N-H = 3200 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu C=S = 1200 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu C=S = 1560 \text{ cm}^{-1}$$

N

2°) Action des organomagnésiens.

Le mode opératoire est le même pour toutes les triazines. Nous décrivons la préparation de la diphényl-5,6 éthyl-5 as-triazinethione-3. 38 ($R_1 = R_2 = C_6H_5$, $R_3 = C_2H_5$).

L'organomagnésien est préparé à partir de 1 g de magnésium, 8g de bromure d'éthyle dans 35cm³ d'éther anhydre. On ajoute

ensuite 2g de triazine dans 40cm³ de benzène anhydre. On chauffe à reflux pendant deux heures, et le mélange réactionnel est laissé une nuit à la température ambiante. On décompose ensuite par une solution saturée de NH₄Cl. On extrait au benzène, on sèche sur SO₄Na₂, on évapore à sec, le produit obtenu est recristallisé dans le méthanol.

F = 231° - Rendement : 54 %.

* Analyse C₁₇H₁₇N₃S

calc. %	C = 69,13	H = 5,80	N = 14,23	S = 10,84
tr.	68,80	6,60	14,01	10,50

- Diphényl-5,6 méthyl-5 as-triazinethione-3 37

(R₁ = R₂ = C₆H₅, R₃ = CH₃)

F = 219° (méthanol) - Rendement : 47 %

* Analyse C₁₆H₁₅N₃S

calc. %	C = 68,31	H = 5,38	N = 14,94	S = 11,38
tr.	68,02	5,27	14,60	11,28

- Diphényl-5,6 isobutyl-5 as-triazinethione-3 39

(R₁ = R₂ = C₆H₅, R₃ = iso-C₄H₉)

F = 218° (éthanol) - Rendement : 56 %

* Analyse C₁₉H₂₁N₃S

calc. %	C = 70,56	H = 6,55	N = 13,00	S = 9,90
tr.	69,98	7,20	13,02	9,74

- Bis (p-méthoxyphényl)-5,6 méthyl-5 as-triazinone-3
40

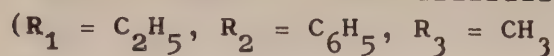
(R₁ = R₂ = p-CH₃OC₆H₄, R₃ = CH₃)

F = 254° (méthanol) - Rendement : 32 %

* Analyse $C_{18}H_{19}N_3O_3$

calc. %	C = 66,44	H = 5,89	N = 12,92
tr.	66,20	5,96	13,02

- phényl-5 méthyl-5 éthyl-6 as-triazinone-3 41

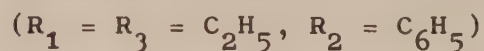


F = 250° (éthanol) - Rendement : 51 %

* Analyse $C_{12}H_{15}N_3O$

calc. %	C = 66,34	H = 6,96	N = 19,34
tr.	66,05	7,03	19,13

- phényl-5 diéthyl-5,6 as-triazinone-3 42

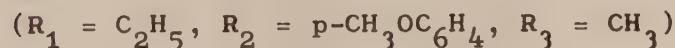


F = 240° (éthanol) - Rendement 48 %

* Analyse $C_{13}H_{17}N_3O$

calc. %	C = 67,50	H = 7,41	N = 18,17
tr.	67,20	7,52	18,02

- (p-méthoxy-phényl)-5 éthyl-6 méthyl-5 as-triazinone-3 43

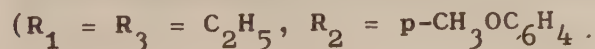


F = 238° (éthanol) - Rendement 54 %

* Analyse $C_{13}H_{17}N_3O_2$

calc. %	C = 63,14	H = 6,93	N = 16,99
tr.	62,97	7,12	16,86

- (p-méthoxyphényl)-5 diéthyl-5,6 as-triazinone-3 44



F = 230° (éthanol) - Rendement 56 %

* Analyse $C_{14}H_{19}N_3O_2$

calc. %	C = 64,34	H = 7,33	N = 16,08
tr.	64,27	7,10	15,96

3°) Fixation d'alcool.

Le mode opératoire est le même pour toutes les triazines : on dissout 1g de triazine dans un excès d'alcool méthylique ou éthylique à froid. On laisse en contact pendant 24 heures. La solution est concentrée et la triazine ayant fixé une molécule d'alcool, précipite. Les rendements sont de l'ordre de 90 %.

- diphényl-5,6 méthoxy-5 as-triazinone-3 45

($R_1 = C_6H_5$, $R = OCH_3$)

F = 225°

* Analyse $C_{16}H_{15}N_3O_2$

calc. %	C = 68,31	H = 5,38	N = 14,94
tr.	68,30	5,45	15,07

Spectre I.R. (KBr)

ν C=O	= 1 680 cm^{-1}
ν N-H	= 3 200 cm^{-1}
ν OCH_3	= 1 240 cm^{-1}

- diphényl-5,6 éthoxy-5 as-triazinone-3 46

($R_1 = C_6H_5$, $R = OC_2H_5$)

F = 224°

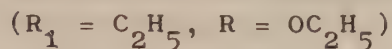
* Analyse $C_{17}H_{17}N_3O_2$

calc. %	C = 69,13	H = 5,80	N = 14,23
tr.	68,69	6,23	14,35

Spectre I.R. (KBr)

$$\begin{aligned}\nu \text{C=O} &= 1\,700\text{cm}^{-1} \\ \nu \text{N-H} &= 3\,300\text{cm}^{-1} \\ \nu \text{OC}_2\text{H}_5 &= 1\,060\text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

- phényl-5 éthyl-6 éthoxy-5 as-triazinone-3 47



$\text{F} = 172^\circ$

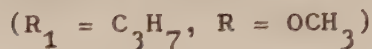
* Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$

calc. %	C = 63,14	H = 6,93	N = 16,99
tr.	62,97	7,15	16,85

Spectre I.R. (KBr)

$$\begin{aligned}\nu \text{C=O} &= 1\,670\text{cm}^{-1} \\ \nu \text{N-H} &= 3\,200\text{cm}^{-1} \\ \nu \text{OC}_2\text{H}_5 &= 1\,050\text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

- phényl-5 propyl-6 méthoxy-5 as-triazinone-3 48



$\text{F} = 148^\circ$

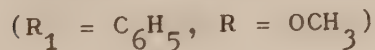
* Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$

calc. %	C = 63,14	H = 6,93	N = 16,99
tr.	63,27	7,04	16,90

Spectre I.R. (KBr)

$$\begin{aligned}\nu \text{C=O} &= 1\,680\text{cm}^{-1} \\ \nu \text{N-H} &= 3\,200\text{cm}^{-1} \\ \nu \text{OCH}_3 &= 1\,240\text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

- Diphényl-5,6 méthoxy-5 as-triazinethione-3 49



$\text{F} = 226^\circ$

* Analyse $C_{16}H_{15}N_3OS$

Calc. % C = 64,63 H = 5,09 N = 14,14 S = 10,76
tr. 64,27 5,29 14,03 10,32

Spectre I.R. (KBr)

ν C=S = 1 220 cm^{-1}

ν C=S = 1 540 cm^{-1}
N

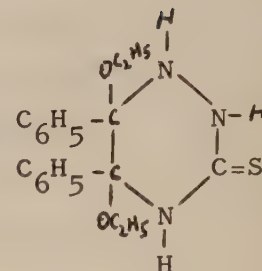
ν N-H = 3 200 cm^{-1}

ν OCH₃ = 1 250 cm^{-1}

- diphényl-5,6 diéthoxy-5,6 as-triazinethione-3

51

F = 226°



* Analyse $C_{19}H_{23}N_3O_2S$

calc. % C = 63,85 H = 6,48 N = 11,76 S = 8,95
tr. 63,62 6,64 11,57 8,42

Spectre I.R. (KBr)

ν C=S = 1 220 cm^{-1}

ν C=S = 1 530 cm^{-1}
N

ν N-H = 3 100 cm^{-1}

ν OC₂H₅ = 1 050 cm^{-1}

Spectre R.M.N. (DMSO d6)

2 C ₆ H ₅	7,30 ppm	(m)	(10 H)
N ₁ H	4,30 ppm	(t)	(1 H)
N ₂ H	12,15 ppm	(s)	(1 H)
N ₄ H	10,00 ppm	(s)	(1 H)
2 CH ₂	3,50 ppm	(m)	(4 H)
2 CH ₃	1,20 ppm	(m)	(6 H)

disparaissent après
addition de D₂O

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H. BILTZ et C. STELLBAUM, Ann. 1905, 339, 281
- 2 - M. POLONOVSKI, M. PESSON et P. RAJZMAN, Bull. Soc. Chim. Fr. 1955, 1 166
- 3 - A. MUSTAFA, W. ASKER, A.K. MANSOUR, H.A.A. ZAHER et A.R. ELOUI
J. Org. Chem. 1963, 28, 3 519
- 4 - A. ALBERT, Angew. Chem. Intern. ed. 1967, 6, 919
A. ALBERT et C.F. HOWELL, J. Chem. Soc. 1962, 1 591
A. ALBERT, C.F. HOWELL et E. SPINNER, J. Chem. Soc. 1962, 2 595
A. ALBERT et J.J. Mc. CORMACK, J. Chem. Soc. 1966, 1 117
- 5 - P. PITHOVA, A. PISKALA, J. PITHA et F. SORN, Coll. Czech. Chem. Comm.
1965, 30, 90
- 6 - LAASKO P.V., R. ROBINSON, H.P. VANDREWALA, Tetrahedron 1957, 1, 103
- 7 - T. SASAKI et K. MINAMOTO, Chem. Pharm. Bull. 1966, 14, 1 448
- 8 - W.W. PAUDLER et TEH-KUEI-CHEN, J. Heter. Chem. 1970, 7, 767.

CHAPITRE III

REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DES TRIAZINES-1,2,4

I - Introduction

II - Triazines-1,2,4

A) Comportement en milieu aqueux et polarographie

B) Electrolyses en solution diluée

C) Electrolyses préparatives

III- Dihydro-4,5 Triazines-1,2,4

A) Polarographie des dérivés dihydro-4,5

B) Electrolyses préparatives des dérivés dihydro-4,5

IV - Conclusion

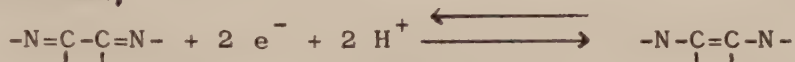
V- Partie expérimentale

VI - Bibliographie.

I- Introduction.

Ayant étudié dans les précédents chapitres l'hydrogénation catalytique des triazines-1,2,4 one ou (thione)-3, il nous a paru intéressant d'examiner leur comportement électrochimique, en particulier pour savoir s'il était possible d'obtenir des produits totalement hydrogénés.

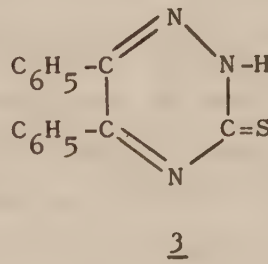
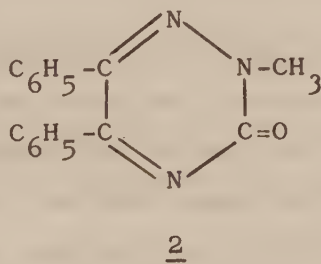
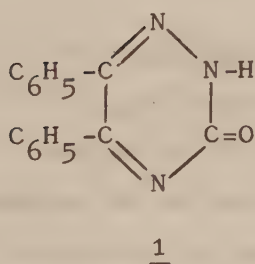
De plus, ces triazines possèdent un système $-N=C-C=N-$. Il a été montré pour un certain nombre de composés (quinoxalines, dihydro-5,6 pyrazines, α -diimines) (1) (2) que ce système se réduit selon le schéma;



On pouvait donc espérer obtenir des dihydro-1,4 triazines-1,2,4 one (ou thione)-3 dont aucun exemple n'est décrit dans la littérature.

Nous décrirons d'abord la polarographie et la réduction à potentiel contrôlé en milieu hydroorganique des :

- diphenyl-5,6 triazine-1,2,4 one-3 1
- diphenyl-5,6 méthyl-2 triazine-1,2,4 one-3 2
- diphenyl-5,6 triazine-1,2,4 thione-3 3



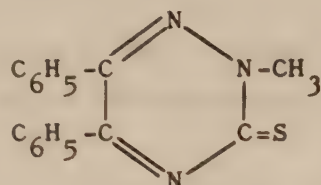
Puis celles des dérivés dihydro-4,5.

II- Triazines-1,2,4.

A) Comportement en milieu aqueux et polarographie.

Nous avons examiné par spectroscopie U.V. la stabilité de 1,2,3, dans des milieux eau-acétonitrile, à différents pH. Les composés 1 et 2 sont stables entre pH 1 et 12 alors que 3 n'est stable qu'au-dessus de pH 7.

La diphenyl-5,6 méthyl-2 as triazine thione-3 se décompose rapidement dans toute la zone de pH.



Le composé 1 présente dans la zone de pH étudiée ($c = 2 \cdot 10^{-3} M$, 20 % CH_3CN) une seule vague de 2 F (3) dont le potentiel de demi-vague (V/E.C.S.) varie linéairement avec le pH.

$$E_{1/2} = - 0,15 - 0,080 \text{ pH}$$

Pour 2 et 3, on observe en milieu acide une vague de 2 F et le même type de variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH (fig. I).

Puis dans la zone de PH voisine de la cassure de la courbe $E_{1/2} = F(pH)$, la première vague diminue lorsque le pH augmente et il apparait simultanément une deuxième vague de potentiel de demi-vague plus négatif. La somme des hauteurs des deux vagues reste constante et égale à la hauteur de la vague de 2 F.

Au dessus de pH 6 seule la deuxième vague subsiste, le potentiel de demi-vague de cette vague est indépendant du pH.

On peut interpréter ce comportement en supposant que la première vague correspond à la réduction de la forme protonée et la seconde à la réduction de la forme neutre.

Les polarogrammes de 3 sont perturbés par des phénomènes d'adsorption. Les potentiels de demi-vague sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

pH	1	3	5	7	9	11
<u>1</u>	- 0,21	- 0,37	- 0,53	- 0,69	- 0,85	- 1,01
<u>2</u>	- 0,26	- 0,44	- 0,63	- 0,90	- 0,92	- 0,92
<u>3</u>				- 0,6	- 0,8	- 1,0

Potentiels de demi-vague (Volts/ECS)

B) Electrolyses en solution diluée.

Nous décrirons le cas typique de 1 à pH 1 (50 % CH_3CN). Les polarogrammes tracés au cours de l'électrolyse sous atmosphère d'argon montrent l'apparition d'une vague anodique dont le potentiel de demi-vague est voisin de celui de la vague cathodique de 1, puis d'une vague cathodique à des potentiels plus négatifs.

La hauteur de la vague anodique croît jusqu'à atteindre le quart environ de la hauteur de la vague cathodique de 1 puis décroît (fig. 2).

A la fin de l'électrolyse (consommation de deux faradays par mole) seule reste la vague cathodique dont la hauteur est voisine de celle de 1. Si on interrompt l'électrolyse avant l'apparition de la vague cathodique et si on arrête le balayage d'argon, la vague anodique diminue rapidement et on réobtient intégralement la vague de 1.

A pH = 6,30 (50 % méthanol), la même expérience montre aussi l'apparition d'une vague anodique dont la hauteur reste constante alors que précipite un produit blanc. Mais à la fin de l'électrolyse, il n'est apparu aucune vague cathodique. Enfin à pH = 11 (50 % méthanol) il n'apparaît ni vague anodique, ni vague cathodique au cours de la réduction, sauf pour 3 où une vague cathodique apparaît à des potentiels proches de la décharge des ions H^+ .

Le tableau II donne les potentiels de demi-vague de 1, 2 et 3 (E 1/2c), et des vagues anodiques des produits primaires de réduction (E 1/2a).

TABLEAU II

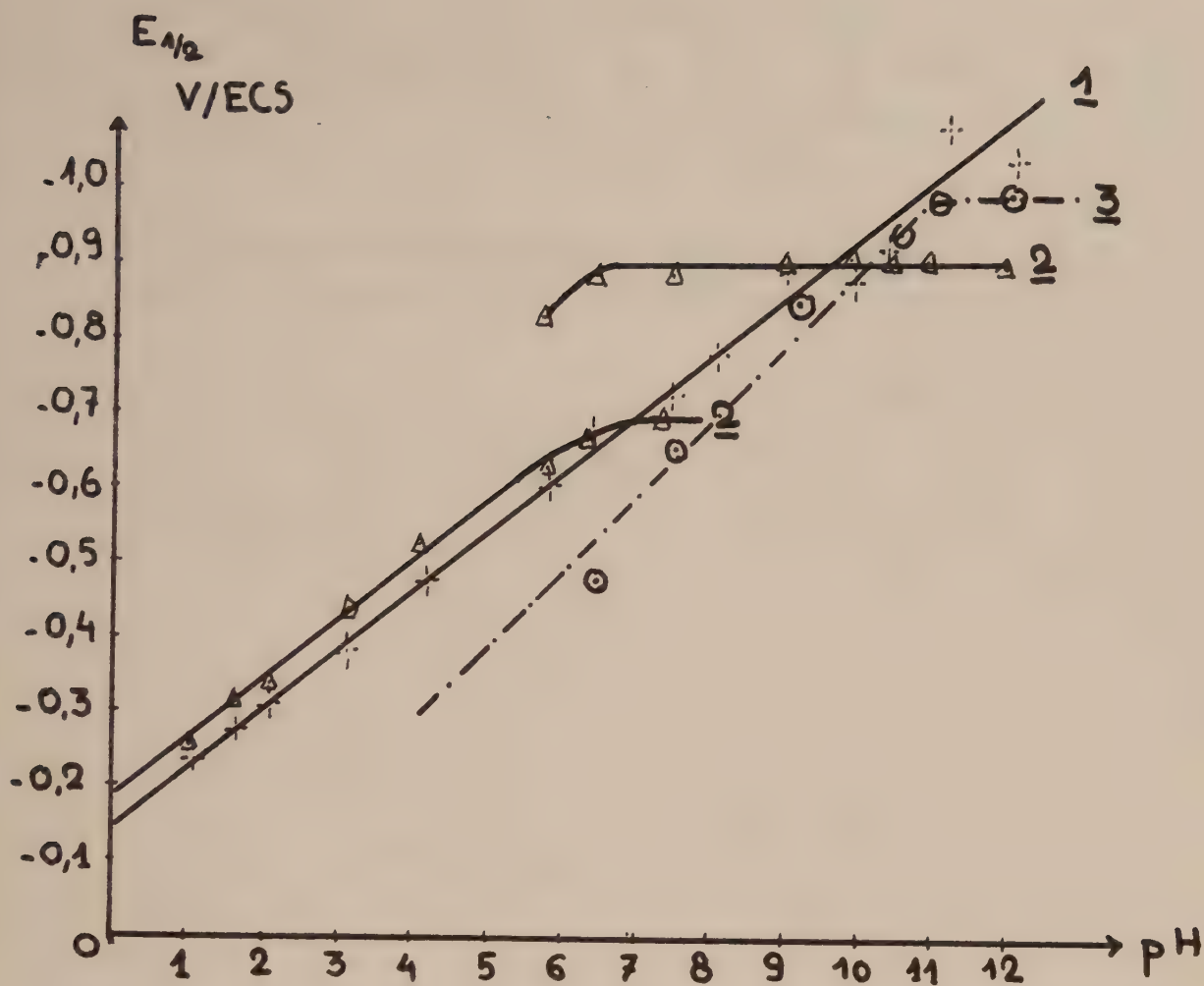
pH		1*	6,30**	7,90**	11**
<u>1</u>	E 1/2 c	- 0,21	- 0,50		- 0,92
	E 1/2 a	- 0,15	- 0,46		
<u>2</u>	E 1/2 c	- 0,25	-0,67 -0,88		- 0,81
	E 1/2 a	- 0,21	- 0,56		
<u>3</u>	E 1/2 c			- 0,71	- 1,00
	E 1/2 a			- 0,55	

Potentiels de demi vague (V/ECS)

* 20 % CH_3CN

** 50 % CH_3OH

Un phénomène semblable a déjà été observé lors de la réduction électrochimique des quinoxalines (1) la vague anodique correspond à un composé dihydro-1,4 de type $-NH-C=C-NH-$ qui se transpose en un dérivé de type $-N=C-CH-NH-$ réductible à l'électrode à mercure à des potentiels plus négatifs que la quinoxaline de départ (fig. 3).



Courbes $E_{1/2}$ - pH

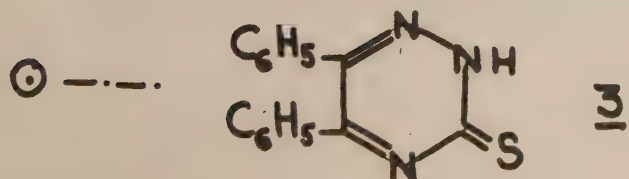
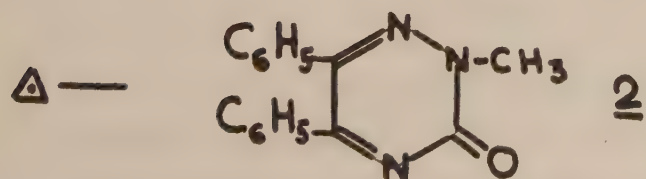
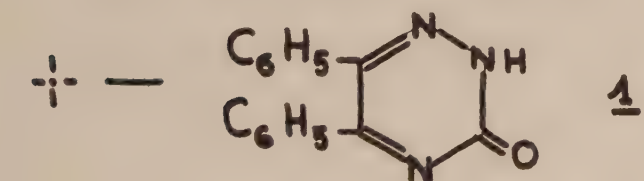
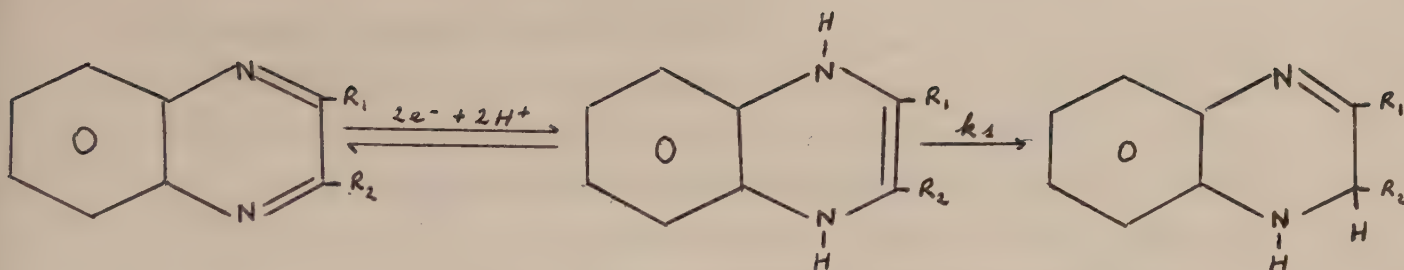


Figure 1



Les électrolyses préparatives, comme nous allons le voir, permettent de prouver que le schéma de réduction est le suivant :

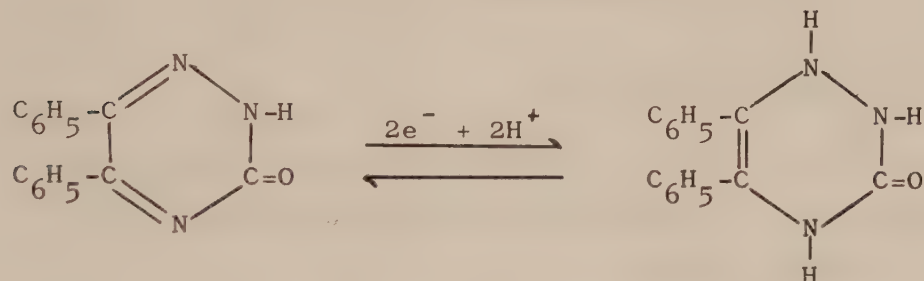
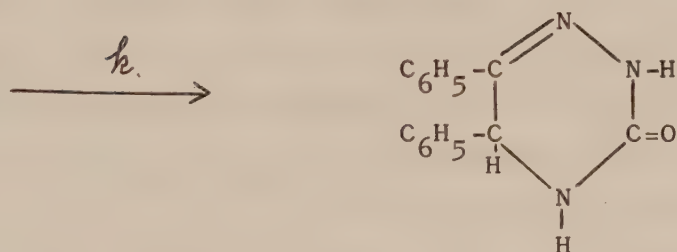
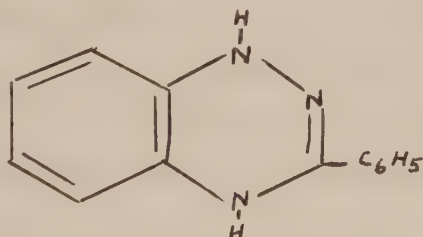


Fig. 4



Ceci est en accord avec le fait que le composé ci-dessous présente une vague anodique et se réoxyde facilement à l'air comme l'a montré LUND (4)



Notons que de même qu'avec les quinoxalines la vitesse de transposition (qui varie avec le solvant, le pH du milieu, et la composition du tampon) semble être soumise aux lois de la catalyse acidobasique généralisée.

En résumé, la réduction électrochimique en solution diluée des composés 1, 2 et 3 fournit un dérivé, présentant une vague anodique (très oxydable), qui se transpose plus ou moins rapidement selon le pH en un dérivé présentant une vague cathodique.

Remarque : L'irréversibilité électrochimique de la réduction des triazines en dérivés dihydro-1,4 est visible sur le tableau II ($E_{1/2c} \neq E_{1/2a}$) ; la voltamétrie cyclique confirme ce résultat.

C) Electrolyses préparatives.

Elles sont conduites à 25° sur nappe de mercure sous balayage d'argon. Les potentiels sont donnés par référence à l'électrode à calomel saturé.

- Diphényl-5,6 as-triazinone-3 1

En milieu acide (pH = 1, $E = - 0,35$ v) il précipite au cours de l'électrolyse un produit blanc identifié, par comparaison avec un échantillon authentique (5), comme la dihydro-4,5 diphényl-5,6 as-triazinone-3 4.

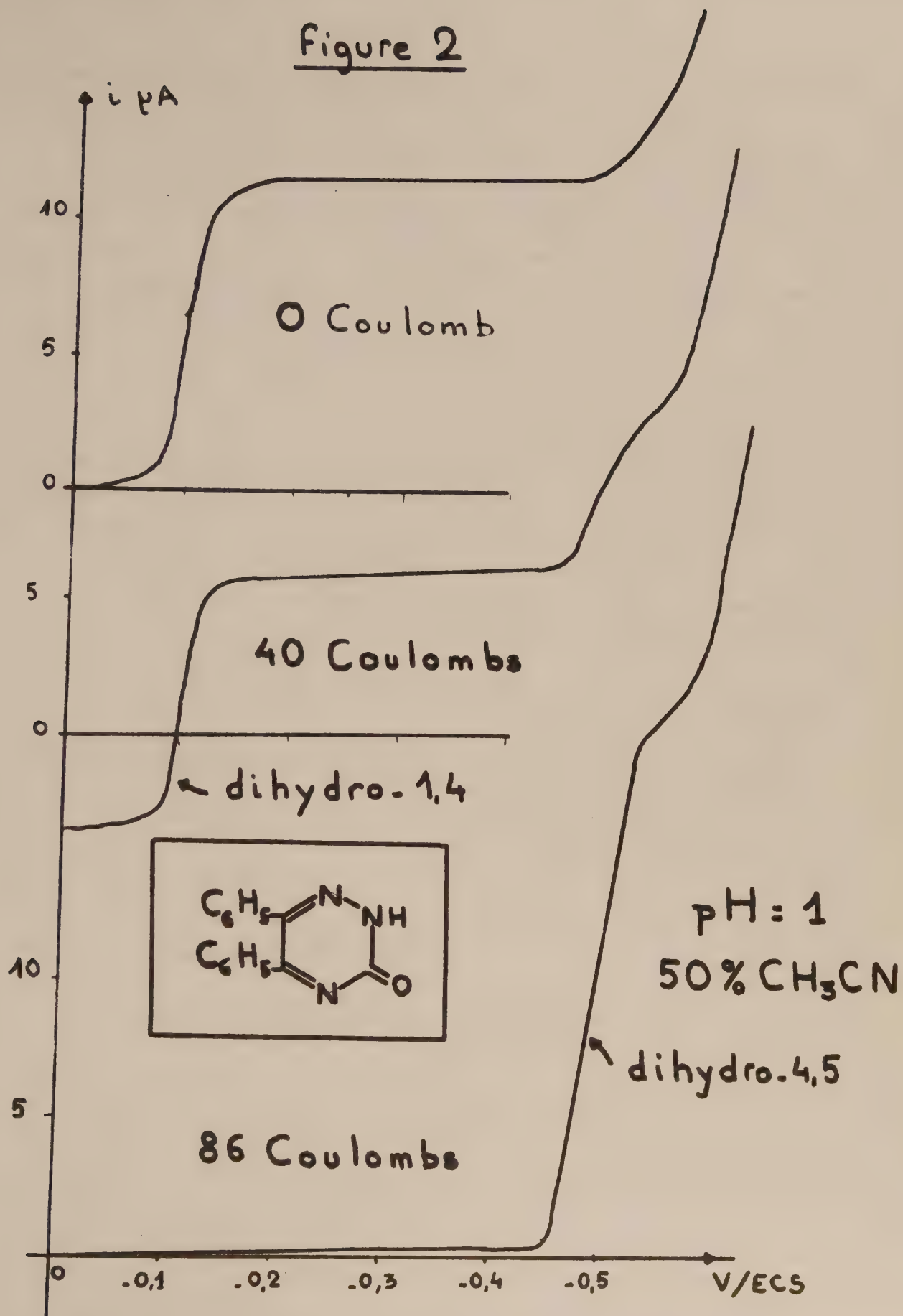
En milieu neutre (pH = 6, $E = - 0,95$ v) un produit blanc facilement réoxydable précipite au cours de l'électrolyse, il s'agit de la dihydro-1,4 diphényl-5,6 as-triazinone-3, comme le montrent ses propriétés spectroscopiques. Remis en solution, ce produit présente la même vague anodique que celle observée lors de la réduction de 1 en solution diluée.

En milieu basique (pH = 11, $E = - 1,10$ V) on obtient le même produit qu'en milieu acide.

- Diphényl-5,6 méthyl-2 as-triazinone-3 2

En milieu acide (pH = 1, $E = - 0,35$ V), il précipite au cours de l'électrolyse un solide blanc facilement réoxydable, identifié par ses caractéristiques spectroscopiques comme la dihydro-1,4 diphényl-5,6, méthyl-2 as-triazinone-3. Il présente

Figure 2



Electrolyse en solution diluée

la même vague anodique que celle observée lors de la réduction de 2 en solution diluée.

En milieu basique (pH = 11, E = - 1,05 v) il précipite un solide blanc, identifié par comparaison avec un échantillon authentique (5) comme la dihydro-4,5 diphényl-5,6 méthyl-2 as-triazinone-3 5. Ce même produit peut aussi être obtenu en milieu acide en laissant la solution sous argon plusieurs heures après la fin de l'électrolyse.

- Diphényl-5,6 as-triazine thione-3 3

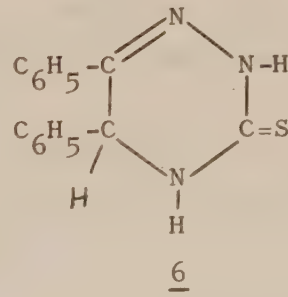
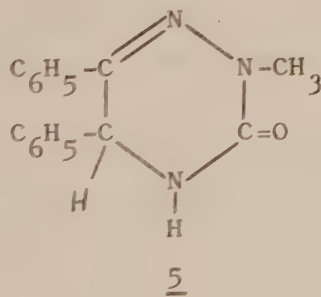
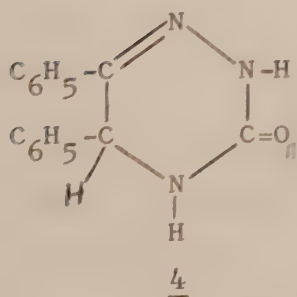
En milieu neutre (pH = 7,5, E = - 0,90 v), un produit jaune précipite au cours de l'électrolyse. Ce composé aisément réoxydable, présentant en solution la même vague anodique que celle observée lors de la réduction de 3 en solution diluée, est la dihydro-1,4 diphényl-5,6 as-triazine thione-3.

En milieu basique (pH = 11, E = - 1,10 v), il précipite au cours de l'électrolyse la dihydro-4,5 diphényl-5,6 as-triazine thione-3 6.

En conclusion, les électrolyses préparatives prouvent le mécanisme de la figure 4. En effet, le produit primaire de réduction est bien une dihydro-1,4 triazine. Celle-ci présente une vague anodique à l'électrode à goutte et est aisément réoxydable. Cette dihydro-1,4 triazine se transpose en une dihydro-4,5 triazine avec une vitesse dépendant du milieu.

II- Dihydro-4,5 triazines-1,2,4.

A) Polarographie des dérivés dihydro-4,5.



Ces composés ne sont réductibles que dans certaines zones de pH et présentent alors une seule vague dont la hauteur varie avec le pH. Les potentiels de demi-vague sont donnés dans le tableau III ($C = 2 \cdot 10^{-3} M$, 40 % CH_3CN).

TABLEAU III

pH	1,30	3,05	5,50	10,30
<u>4</u>	- 0,97	- 1,15	- 1,33	NR
<u>5</u>	- 1,00	- 1,14	- 1,33	NR
<u>6</u>	NR	NR	- 1,62	- 1,90

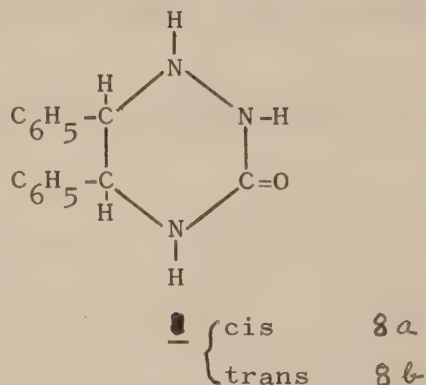
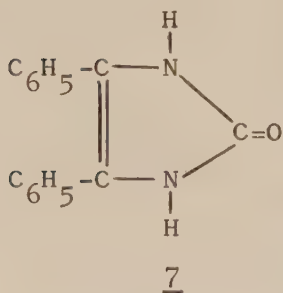
NR = pas de vague polarographique à l'électrode à goutte.

Potentiels de demi-vague (volts ECS)

B) Electrolyses préparatives des dérivés dihydro-4,5.

- Dihydro-4,5 diphényl-5,6 as-triazinone-3 4

Au cours de la réduction électrochimique de 4 en milieu acide (pH = 0,93, $E = -1,00v$), il précipite un produit blanc identifié par comparaison avec un échantillon authentique (5) comme étant la diphényl-4,5 imidazolone-2 7.

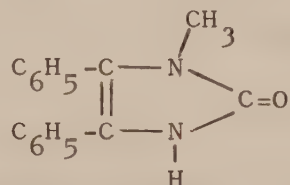


En alcalinisant le filtrat jusqu'à pH 11, un second produit précipite, il s'agit de la transtétrahydro-1,4,5,6 diphényl-5,6 as-triazinone-3 8^b (5).

En milieu neutre (pH = 5,97, E = - 1,50 v) on obtient seulement la cis-tétrahydro-1,4,5,6 diphényl-5,6 as-triazinone-3 8^a.

- Dihydro-4,5 diphényl-5,6 méthyl-2 as-triazinone-3 5

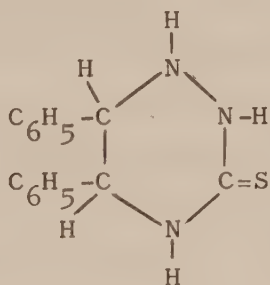
La réduction de 5 en milieu acide (pH = 0,95, E = 1,00v) fournit la diphényl-4,5 méthyl-1 imidazolone-2 9



9

- Dihydro-4,5 diphényl-5,6 as-triazine thione-3 6

Au cours de la réduction de 6 en milieu basique (pH = 10,67, E = - 2,00v), un produit blanc précipite, identifié comme la tétrahydro-1,4,5,6 diphényl-5,6 as-triazine thione-3 10

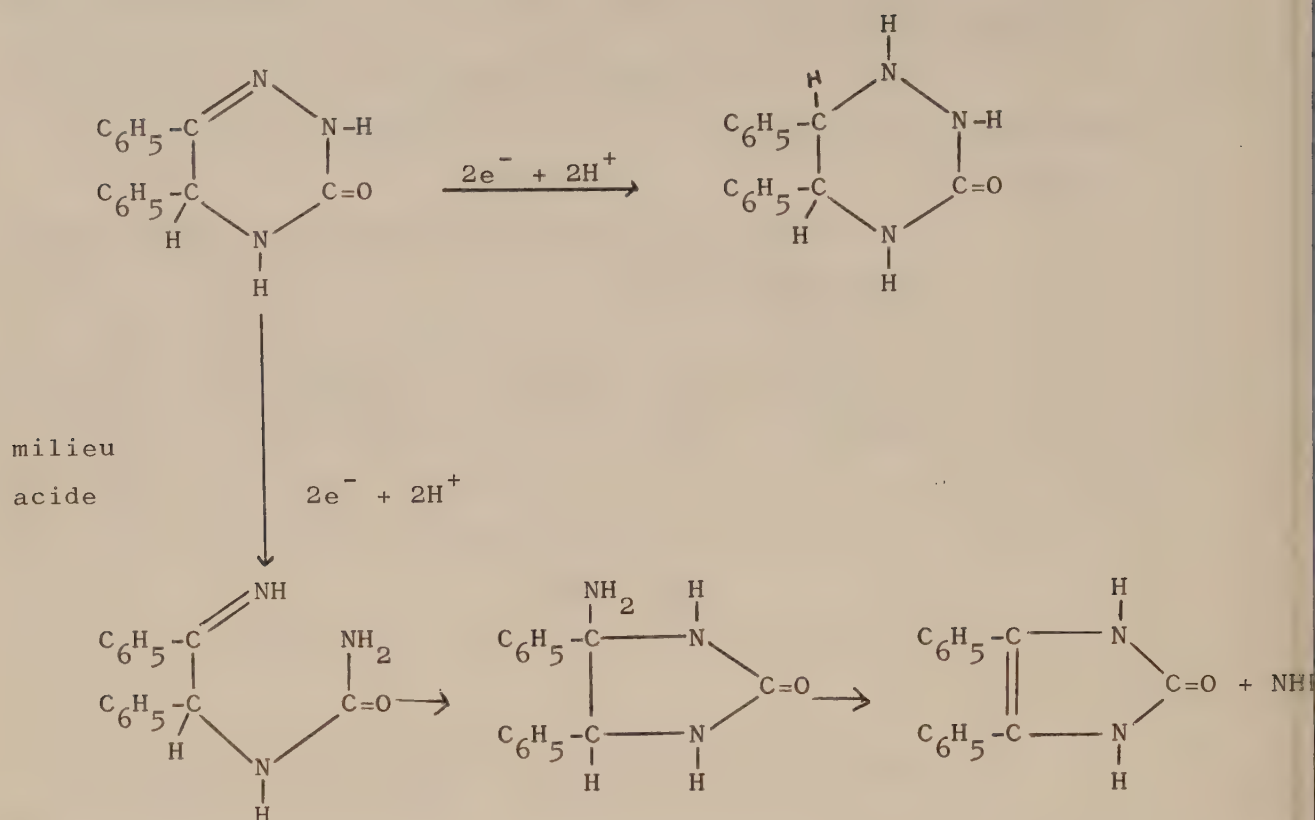


10

La réduction des dérivés dihydro-4,5 semble donc conduire à deux types distincts de produits, les tétrahydro-1,4,5,6 triazines et les imidazolones-2.

Nous avons vérifié que dans les conditions de l'électrolyse, l'imidazolone ne provenait pas de l'hydrolyse de la tétrahydrotriazine correspondante.

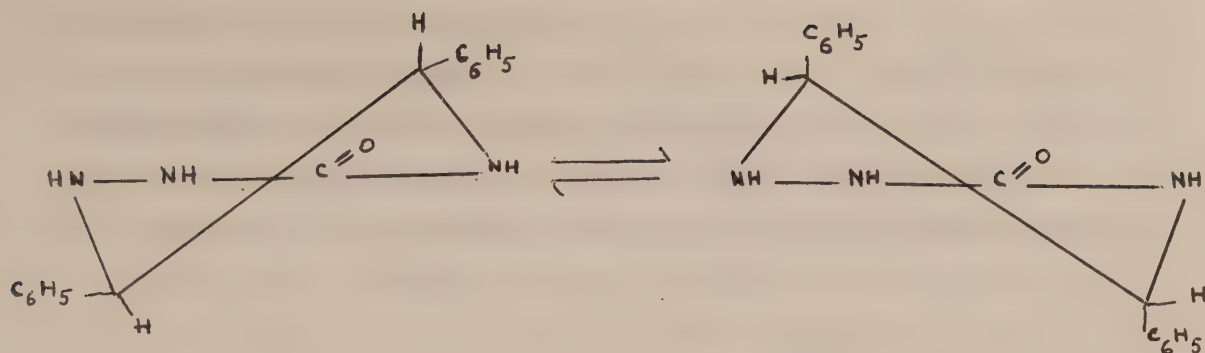
Le schéma réactionnel peut s'écrire ainsi :



Ce schéma est en bon accord avec la réduction des phénylhydrazones en milieu acide (6) et avec le schéma proposé par LUND pour les benzotriazines (4). La coupure de la liaison N₁-N₂ nécessite une protonation préliminaire de l'azote N₂, un ammonium quaternaire étant alors un bon groupe partant. Dans le cas du dérivé 5, on obtient, en milieu acide, uniquement l'imidazolone correspondante; ceci peut être expliqué par la basicité plus élevée de l'azote N₂ porteur d'un méthyle.

Remarques sur la stéréochimie des tétrahydro-1,4,5,6 triazines-1,2,4.

Les spectres de R.M.N. de 8 et 10 montrent après addition de D₂O, qu'on obtient un seul des deux isomères possibles. Les modèles moléculaires montrent que le cycle est de préférence sous forme demi-chaise comme le cyclohexène.



et les deux phényles peuvent être soit cis soit trans.

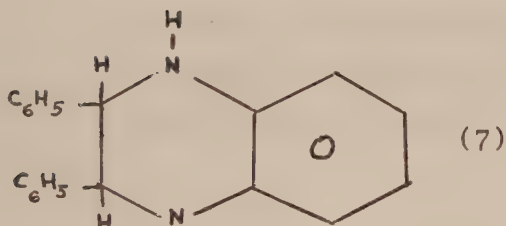
Les constantes de couplages sont :

$$J_{H_5 - H_6} = 4,0 \text{ Hz} \quad \text{pour } \underline{10}$$

$$J_{H_5 - H_6} = 8,2 \text{ Hz} \quad \text{pour } \underline{8} \quad (\text{obtenu en milieu acide})$$

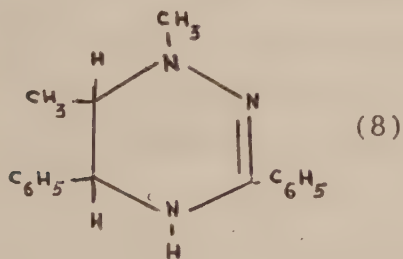
$$J_{H_5 - H_6} = 4,0 \text{ Hz} \quad \text{pour } \underline{8} \quad (\text{obtenu en milieu neutre})$$

On trouve dans la littérature pour les composés suivants

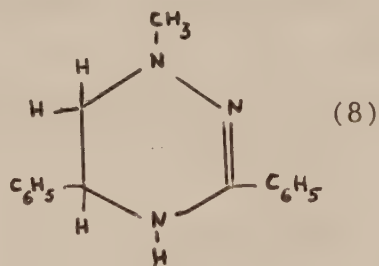


$$J_{H_2 - H_3} = 2,6 - 2,7 \text{ Hz} \quad \text{pour le dérivé cis}$$

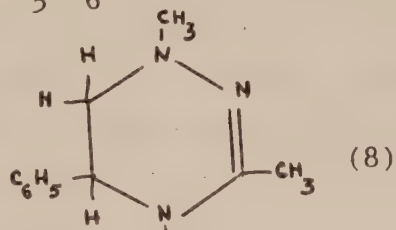
$$J_{H_2 - H_3} = 7,0 - 8,2 \text{ Hz} \quad \text{pour le dérivé trans}$$



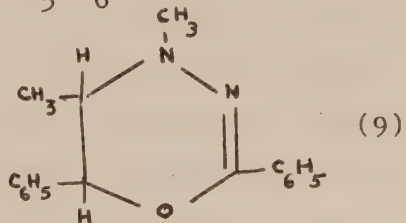
$$J_{H_5 - H_6} = 6,68 \text{ Hz} \quad \text{pour le dérivé trans}$$



$$J_{H_5 - H_6} = 7,40 \text{ Hz} \quad \text{pour le dérivé trans}$$



$$J_{H_5 - H_6} = 7,35 \text{ Hz} \quad \text{pour le dérivé trans}$$



$$J_{H_5 - H_6} = 2,90 \text{ Hz} \quad \text{pour le dérivé cis}$$

$$J_{H_5 - H_6} = 7,45 \text{ Hz} \quad \text{pour le dérivé trans}$$

Il est logique d'admettre que 8 est le dérivé trans. Les protons 5 et 6 sont trans axial-axial avec un angle dièdre d'environ 180° et les deux groupes phényles sont en position équatoriale. Par contre l'isomère de 8 obtenu en milieu neutre, ainsi que 10 sont certainement des cis-tétrahydrotriazines. Le couplage $J_{H_5-H_6} = 4 \text{ Hz}$, obtenu pour 8 et 10, est supérieur au couplage observé pour les dérivés cis décrits ci-dessus ; ceci peut être dû à une déformation du cycle qui, diminuant l'angle dièdre $C_5H - C_6H$, augmente le couplage $J_{H_5 - H_6}$.

Ce résultat est donc différent de celui qu'on obtient en réduisant électrochimiquement les quinoxalines. Celles-ci fournissent toujours les cis tétrahydroquinoxalines (1). On peut interpréter ces différences de la manière suivante : les dihydroquinoxalines 4 (en milieu neutre) et 6, seraient réduites sous formes adsorbées ce qui explique la stéréospécificité. Au contraire, l'étape stéréochimiquement déterminante de la réduction de 4 en milieu acide, c'est-à-dire la fixation du dernier proton, se ferait dans la solution. On obtiendrait alors l'isomère le plus stable ou les deux phényles sont équatoriaux.

IV- CONCLUSION.

La réduction électrochimique des triazines-1,2,4 permet d'obtenir les dihydro-1,4 et les tétrahydro-1,4,5,6 qui sont soit inconnues soit difficilement accessibles par des méthodes chimiques. En particulier, on a vu au chapitre précédent qu'on ne peut pas les préparer par hydrogénation directe. Le produit primaire de réduction est dans tous les cas un dérivé dihydro-1,4 qui se transpose ensuite en dérivé dihydro-4,5, ce dernier est réductible en tétrahydro-1,4,5,6 et en imidazolone. La première étape est particulièrement intéressante puisque électrochimiquement c'est l'ensemble $-N=C-C=N-$ qui est réduit, bien que chimiquement (10) (11) les deux liaisons $C=N-$ présentent une réactivité totalement différente.

La substitution dissymétrique sur les deux azotes ne change donc pas le mécanisme primaire de réduction déjà observé de l'enchaînement $-N=C-C=N-$ (quinoxalines, α -diimines) par contre elle influe de façon déterminante sur la transposition du dérivé dihydro-1,4, puisqu'on obtient uniquement le dérivé dihydro-4,5.

V- Partie Expérimentale.

Les polarogrammes sont enregistrés sur un polarographe Radiometer PO_4 . Les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont donnés après correction de la chute ohmique de tension et par rapport à l'électrode au calomel saturé en KCl.

Les pH sont mesurés avec un pH mètre Radiometer modèle 4 et une électrode combinée verre-calomel.

Les électrolyses à potentiel contrôlé sont effectuées dans l'appareil ci-dessous (12) sous balayage constant d'argon ou d'azote.

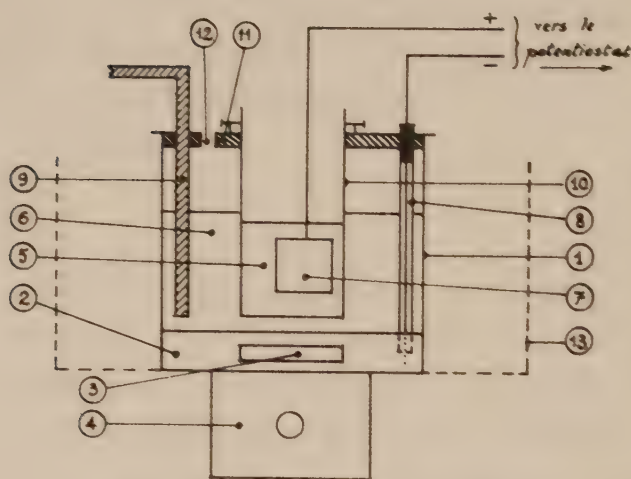


Figure 2-3 - Dispositif pour électrolyse.

- 1 - Vase à électrolyse cylindrique en verre.
- 2 - Mercure.
- 3 - Barreau aimanté.
- 4 - Agitateur magnétique (moteur).
- 5 - Solution anodique.
- 6 - Solution à électrolyser.
- 7 - Anode en platine.
- 8 - Tube de verre contenant un fil de platine reliant le potentiostat au mercure.
- 9 - Pont en agar-agar relié à une électrode de référence au calomel saturée, elle-même reliée au potentiostat.
- 10 - Vase poreux.
- 11 - Couvercle permettant de maintenir le vase poreux.
- 12 - Passage pour un barbotage d'azote ou l'introduction d'un réactif en cours d'électrolyse.
- 13 - Cristalliseur pour thermostat.

Les solutions des électrolyses préparatives ont un volume de 200 cm^3 et contiennent en général 1 g de produit à réduire. La solution anodique est identique à la solution cathodique, mais ne contient pas de produit à réduire. Le potentiel est fixé à la valeur désirée par un potentiostat Tacussel ASA 100 1 c. Le potentiel est vérifié à l'aide d'un mV mètre. Le nombre de coulombs est mesuré à l'aide d'un intégrateur Tacussel.

Toutes les manipulations sur les dihydrotriazines, oxydables, ont été conduites en boîte à gants sous azote en utilisant des solutions désoxygénées.

Les points de fusion des produits oxydables sont pris à l'aide d'un banc Kofler.

Les spectres ultraviolet ont été enregistrés sur Unicam SP 800 en solution dans l'acétonitrile seul solvant dans lequel tous les produits de la série soient suffisamment solubles.

I) Réduction à potentiel contrôlé des triazines-1,2,4.

a) Réductions de la diphényl-5,6 as-triazinone-3 1

1 a été préparé selon BILTZ (13) par condensation du chlorhydrate de semicarbazide avec le benzile à chaud en milieu acétique, on obtient des cristaux jaunes $F = 224^\circ$

- Réduction de 1 en milieu acide : on prépare une solution à partir de $100\text{cm}^3 \text{CH}_3\text{CN}$, $40\text{cm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ 1 N et 60cm^3 d'eau. On dissout 3 g de 1 dans 150cm^3 de cette solution (pH = 0,97) le reste étant utilisé comme anolyte. Au cours de l'électrolyse ($E = -0,35\text{ V}$ 2,0 F/mole) il précipite un produit blanc $F = 176^\circ$, 2 g. (Rendement = 67 %) identifié comme 4 (dihydro-4,5 diphényl-5,6 triazinone-3) par comparaison (IR. RMN) avec un échantillon authentique.

- Réduction à pH 6 : on prépare 200cm³ de solution
 à partir de 100cm³ CH₃OH, 40cm³ NaOH 1 N, 3,6 g d'acide succinique
 et 60cm³ d'eau. On dissout 0,5 g de 1 dans 150cm³ de cette solution, le
 reste étant utilisé comme analyte.

Au cours de l'électrolyse (E = - 0,95 V, 2,0 F/mole,) il précipite
 un produit blanc, récupéré sous azote, dans la boîte à gants.
 Le produit est identifié comme étant la dihydro-1,4 diphényl-5,6
 as-triazinone-3 (370 mg ; rendement 75 % ; F = 150°).

* Analyse C₁₅H₁₃N₃O

calc. %	C = 71,69	;	H = 5,21	;	N = 16,72
tr.	71,55	;	5,59	;	16,84

Spectre RMN (DMSO d₆)

NH	1 proton	(s)	δ = 6,30 ppm	
	1 proton	(s)	δ = 8,05 ppm	échangés avec
	1 proton	(s)	δ = 8,26 ppm	D ₂ O
C ₆ H ₅	10 protons	(m)	δ = 7,00 - 7,60 ppm	

Spectre IR (pastille KBr)

ν_{NH} = 3 280 cm⁻¹ (m)
 ν_{NH} = 3 200 cm⁻¹ (m)
 ν_{C=O} = 1 680 cm⁻¹ (F)

Le produit se réoxyde rapidement à l'air (chromatographie sur
 plaque).

b) Réduction de la diphényl-5,6 méthyl-2 as-triazinone-3 2

2 est préparé selon BILTZ.

- Réduction en milieu acide : on part d'une solu-
 tion de 100cm³ CH₃CN, 40cm³ H₂SO₄ 1 N et 60cm³ H₂O. On dissout
 0,5 g de 2 dans 150cm³ de cette solution le reste servant d'analyte.

Au cours de l'électrolyse (pH = 0,97 ; E = - 0,35 V, 2,0 F /mole) il précipite un produit blanc, récupéré sous azote, dans la boîte à gants. Ce produit se réoxyde facilement à l'air. (350mg).
Rendement = 70 % ; F = 153° (alcool).

* Analyse $C_{16}H_{15}N_3O$

calc. %	C = 72,43	;	H = 5,70	;	N = 15,84
tr.	72,46	;	5,82	;	15,64

Spectre RMN (DMSO d_6)

N-CH ₃	3 protons (S)	δ = 2,91 ppm	
N ₁ H	1 proton (S)	δ = 6,60 ppm	
N ₄ H	1 proton (S)	δ = 8,46 ppm	disparaissent après addition de D ₂ O
C ₆ H ₅	10 protons (m)	δ = 7,0-7,50 ppm	

Spectre IR (pastille de KBr)

$$\nu_{NH} = 3\ 200\text{cm}^{-1} \text{ (m)}$$

$$\nu_{C=O} = 1\ 670\text{cm}^{-1} \text{ (F)}$$

Ce qui permet d'identifier ce composé comme la dihydro-1,4 méthyl-2 as-triazinone-3 (on note en particulier l'absence de C-H dans le spectre RMN).

- Réduction en milieu basique pH = 11 : on

prépare une solution à partir de 100cm³ de CH₃OH, 1,7 g de CO₃HNa, 4 cm³ de NaOH 1 N et 100cm³ d'eau, on dissout 0,5 g de 2 dans 150cm³ de cette solution, le reste servant d'anolyte.
Au cours de l'électrolyse (E = - 1,05 V, 2 F /mole) il précipite un produit blanc (350mg) rendement = 70 % ; F = 195° (alcool)

* Analyse $C_{16}H_{15}N_3O$:

calc. %	C = 72,43	;	H = 5,70	;	N = 15,84
tr.	72,21	;	5,87	;	15,88

Spectre RMN (DMSO d_6)

N-CH ₃	3 protons (s)	$\delta = 3,31$ ppm	
C ₅ -H	1 proton (d)	$\delta = 5,78$ ppm	(J _{C₅H-N₄H} = 4 Hz)
N ₄ -H	1 proton (d)	$\delta = 8,13$ ppm	

L'addition de D₂O transforme le doublet de C₅H en singulet et N₄H est déplacé.

Spectre IR (pastille KBr)

$$\nu_{\text{NH}} = 3\,200\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1\,680\text{cm}^{-1}$$

Ce produit est identique (chromatographie sur plaque, IR, point de fusion, RMN) au produit obtenu par hydrogénation de 2 en présence de Nickel de Raney (5) et à celui obtenu par électrolyse de 2 en milieu acide lorsqu'on laisse la solution sous argon plusieurs heures après la fin de l'électrolyse. Il s'agit donc de la diphenyl-5,6 méthyl-2 dihydro-4,5 as-triazinone-3 5.

c) Réduction de la diphenyl-5,6 as-triazinethione-3 3

3 est préparé selon J. KLOSA (14).

- Réduction en milieu neutre : on prépare une

 solution à partir de 120cm³ de CH₃OH, 50cm³ NaOH 1 N, 30cm³
 d'eau et 3,9 g d'acide citrique. On dissout 0,5 g de 3 dans
 150cm³ de cette solution, le reste servant d'anolyte au cours
 de l'électrolyse (pH = 7,42 ; E = - 0,90 V ; 1,8 F /mole). Il
 précipite un produit jaune, récupéré sous azote, dans la boîte
 à gants (350 mg). Rendement 70 % , F = 210° (alcool).

* Analyse C₁₅H₁₃N₃S

calc. %	C = 67,40	H = 4,90	N = 15,72	S = 11,97
tr.	67,46	4,98	15,76	11,74

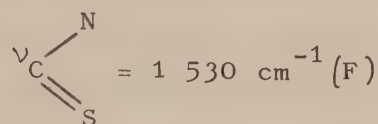
Spectre RMN (DMSO d_6)

N_1H	1 proton (s)	$\delta = 6,5$ ppm	
N_4H	1 proton (s)	$\delta = 9,5$ ppm	disparaissent après addition de D_2O
C_6H_5	10 protons(m)	$\delta = 7,0-7,6$ ppm	

aucun proton C-H n'apparaît sur le spectre.

Spectre IR (pastille KBr)

$$\nu_{NH} = 3\ 150\ cm^{-1}\ (F)$$



$$\nu_{C=S} = 1\ 220\ cm^{-1}\ (F)$$

mis en solution, le produit se réoxyde rapidement en 3. Il s'agit donc de la dihydro-1,4 diphényl-5,6 as-triazinethione-3 6.

- Réduction en milieu basique : on prépare une

solution à partir de 100cm^3 de CH_3OH , 100cm^3 d'eau, 1,7 g CO_3HNa et 4cm^3 $NaOH$ 1 N. On dissout 0,5 g de 3 dans 150cm^3 de cette solution (pH = 10,64). Au cours de l'électrolyse ($E = -1,00$ V, 1,9 F/mole) il précipite un produit blanc (350 mg). Rendement 70 %, $F = 222^\circ$ (alcool).

* Analyse $C_{15}H_{13}N_3S$

calc. %	C = 67,40	H = 4,90	N = 15,72	S = 11,97
tr.	67,38	4,98	15,68	11,84

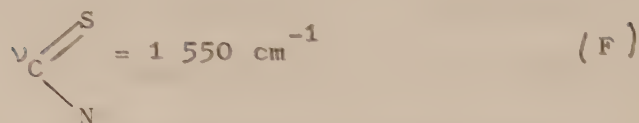
Spectre RMN (DMSO d_6)

C_5-H	1 proton (d)	$\delta = 5,71$ ppm	$J_{C_5H-N_4H} = 4$ Hz
N_4-H	1 proton (s)	$\delta = 9,70$ ppm	
N_2-H	1 proton (s)	$\delta = 11,50$ ppm	ils disparaissent après addition de D_2O
C_6H_5	10 protons(m)	$\delta = 7,0-8,0$ ppm	

l'addition d'eau lourde fait disparaître les pics à 11,50 et 9,70 ppm et transforme en singulet le doublet à 5,71 ppm.

Spectre IR (pastille KBr)

$$\nu_{\text{NH}} = 3\,150\text{ cm}^{-1} \text{ et } 3\,350\text{ cm}^{-1} \quad (\text{m})$$



$$\nu_{\text{C=S}} = 1\,180\text{ cm}^{-1} \quad (\text{F})$$

Le produit ainsi obtenu est identique (RMN, IR, chromatographie sur couche mince et point de fusion) au produit obtenu par hydrogénation de 3 en présence de Nickel de Raney (chap. II). L'identité des caractéristiques physiques de ce composé et du produit de réduction catalytique (H_2 en présence de Nickel de Raney) de la diphenyl-5,6 as-triazinethione-3 permet de penser que l'on a obtenu la dihydro-4,5 diphenyl-5,6 as-triazinethione-3 6.

II- Réduction à potentiel contrôlé des dihydro-4,5 as-triazines.

a) Réduction de la dihydro-4,5 diphenyl-5,6 as-triazinone-3 4

- Réduction en milieu acide : on prépare une solution à partir de 100cm³ d'acétonitrile, 60cm³ d'eau et 40cm³ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{N}$ et on dissout 1,5 g de 4 dans 150cm³ de cette solution, le reste servant d'anolyte. Au cours de l'électrolyse ($E = -1,00\text{ V}$, $\text{pH} = 0,93$) il précipite des cristaux blancs (700 mg). Rendement 50 % , $F = 318^\circ$ (alcool).

Spectre RMN ($\text{DMSO } d_6$)

2 NH 2 protons (s) $\delta = 10,51\text{ ppm}$ disparaissent après addition de D_2O

C_6H_5 10 protons (s) $\delta = 7,33\text{ ppm}$

Spectre IR (pastille KBr)

$$\nu_{\text{NH}} = 3\,200\text{ cm}^{-1} \quad (\text{F})$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1\,690\text{ cm}^{-1} \quad (\text{F})$$

ce produit est identique (RMN, chromatographie sur couche mince) à la diphenyl-4,5 imidazolone-2 (5).

En concentrant, puis en alcalinisant lentement le filtrat jusqu'à pH 11, un second produit blanc précipite qui est la trans-tétrahydro-1,4,5,6 diphényl-5,6 as-triazinone-3 8 (700 mg. Rendement 45 %) F = 220° (alcool).

Spectre RMN (DMSO d_6 + D_2O)

C_5H ou C_6H (d) 1 proton $\delta = 3,83$ ppm
 C_6H ou C_5H (d) 1 proton $\delta = 4,70$ ppm $J_{H_5-H_6} = 8,2$ Hz
 C_6H_5 (m) 10 protons $\delta = 7,1-7,4$ ppm

Spectre IR (pastille KBr)

$\nu_{NH} = 3\ 400\ cm^{-1}$ (m)

$\nu_{NH} = 3\ 200\ cm^{-1}$ (F)

$\nu_{C=O} = 1\ 655\ cm^{-1}$ (F)

- Réduction de 4 en milieu neutre : on prépare

une solution à partir de $125\ cm^3$ de CH_3CN , $50\ cm^3$ de NaOH 1 N, 3,9 g d'acide et $75\ cm^3$ d'eau. On dissout 0,5 g de 4 dans $200\ cm^3$ de cette solution. Le produit qui précipite au cours de l'électrolyse (pH = 5,98, E = - 1,50 V) est la cis-tétrahydro-1,4,5,6 diphényl-5,6 as-triazinone-3 8 (150 mg). Rendement 30 %, F = 240° (alcool).

* Analyse $C_{15}H_{15}N_3O$

calc. % C = 71,12 ; H = 5,97 ; N = 16,59

tr. 71,29 6,14 16,28

Spectre RMN (DMSO d_6 + D_2O)

C_5H ou C_6H (d) 1 proton $\delta = 4,50$ ppm
 C_6H ou C_5H (d) 1 proton $\delta = 4,93$ ppm $J_{H_5-H_6} = 4,0$ Hz
 C_6H_5 (m) 10 protons $\delta = 6,8-7,3$ ppm

Spectre IR (pastille KBr)

$\nu_{NH} = 3\ 200\ cm^{-1}$ (m)

$\nu_{C=O} = 1\ 670\ cm^{-1}$ (F)

b) Réduction de la dihydro-4,5 diphényl-5,6 méthyl-2
as-triazinone-3 5

- Réduction en milieu acide : on prépare une so-

lution contenant $100\text{cm}^3 \text{CH}_3\text{CN}$, $40\text{cm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ 1 N, 60cm^3 d'eau. On dissout 300mg de 5 dans 150cm^3 de cette solution, au cours de l'électrolyse (pH = 0,93, E = - 1,00 V, 2 F/mole) un produit blanc précipite (150 mg). Rendement 50 %, F = 288° (alcool).

* Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$

calc. %	C = 76,78	; H = 5,64	; N = 11,19
tr.	76,60	5,74	11,15

Spectre RMN (DMSO d_6)

N-CH₃ 3 protons (s) δ = 2,95 ppm

N-H 1 proton (s) δ = 10,71 ppm disparaît après
addition de D₂O

C₆H₅ 10 protons (m) δ = 7,18 et 7,45 ppm

Spectre IR (pastille KBr)

$\nu_{\text{NH}} = 3\ 100\text{cm}^{-1}$ (F)

$\nu_{\text{C=O}} = 1\ 730\text{cm}^{-1}$ (F)

le produit ainsi obtenu est la diphényl-4,5 méthyl-3 imidazolone-2.

c) Réduction de la dihydro-4,5 diphényl-5 as-triazine-
thione-3 6

- Réduction en milieu basique : on prépare une

solution à partir de $100\text{cm}^3 \text{CH}_3\text{OH}$, $100\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$, $4\text{cm}^3 \text{NaOH}$ 1 N et 1,7 g CO₃HNa. On dissout 0,5 g de 6 dans 150cm^3 de ce mélange pH = 10,67. Au cours de l'électrolyse (E = - 2,00 V), il précipite des cristaux blancs (300 mg). Rendement 60 %, F = 215° (alcool).

* Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$

calc. %	C = 66,90	; H = 5,61	; N = 15,61	; S = 11,88
tr.	66,72	5,80	15,42	11,61

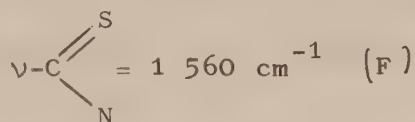
Spectre RMN (DMSO d_6)

C_5H et C_6H	2 protons	(m)	$\delta = 4,2$ et $4,9$ ppm	
N_1H	1 proton	(d)	$\delta = 5,36$ ppm	$J_{NH-CH} = 11$ Hz
N_4H	1 proton	(d)	$\delta = 8,73$ ppm	$J_{NH-CH} = 4,0$ Hz
N_2H	1 proton	(s)	$\delta = 9,56$ ppm	

Par addition de D_2O , le spectre se simplifie, les NH disparaissent, seuls restent les deux doublets correspondant à C_5 et C_6H $\delta = 4,44$ et $4,83$ ppm $J_{C_5H-C_6H} = 4,0$ Hz.

Spectre IR (pastille KBr)

$$\nu_{NH} = 3\ 150\ cm^{-1} \quad (F)$$



$$\nu_{C=S} = 1\ 220\ cm^{-1} \quad (F)$$

Ce composé est donc identifié comme étant la tétrahydro-1,4,5,6 diphényl-5,6 as-triazinethione-3 10.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. PINSON et J. ARMAND, Coll. Czech. Chem. Comm. 1971, 36, 585
- 2 - J. PINSON et J. ARMAND, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1764
- 3 - B. FLEET, J. Electroanal. Chem. 1970, 25, 289
- 4 - S. KWEE et H. LUND, Acta. Chem. Scandinavica, 1969, 23, 2 711
- 5 - M. POLONOVSKI, M. PESSON et P. RAJZMAN, Bull. Soc. Chim. Fr.
1955, 1166
- 6 - H. LUND, Acta. Chem. Scandinavica. 1959, 13, 249
- 7 - R. AGUILERA, J.C. DUPLAN et C. NOFRE, Bull. Soc. Chim. Fr.
1968, 4 491
- 8 - D.L. TREPANIER, E.R. WAGNER, J. HARRIS et A.D. RUDZIK, J. Med.
Chem. 1966, 881
- 9 - D.L. TREPANIER et V. SPRANCMANIS, J. Org. Chem. 1964, 29, 2 151
- 10 - N. VINOT et J.P. M'PACKO, Comptes Rendus, 1970, 270, 1 042
- 11 - J.P. M'PACKO et N. VINOT, Comptes Rendus, 1970, 271, 1 021
- 12 - J. ARMAND, Thèse Paris 1964
- 13 - H. BILTZ et C. STELLBAUM, Ann. Chem. 1905, 339, 243
- 14 - J. KLOSA, Archiv. Pharm. 1955, 288, 465.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Les principaux résultats de ce travail sont les suivants :

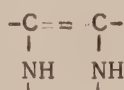
- La structure des monosemicarbazones utilisées a été prouvée, ce qui nous a permis de préciser celle de nos deux groupes de triazines.

- Les diverses réactions d'addition qui se font de préférence sur la liaison -4,5 ont, par ailleurs, confirmé la position des divers substituants.

- La réduction électrochimique de nos triazines qui possèdent le motif

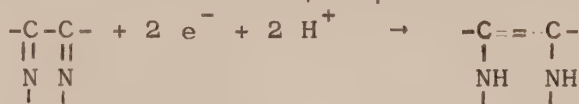


primaires de réduction ont la structure



le mécanisme

semble général :



et la réduction est suivie d'une transposition



- La réduction électrochimique permet d'obtenir des composés dont la plupart sont difficilement accessibles par d'autres méthodes, en particulier les dérivés totalement hydrogénés des triazines. Il est à noter que l'on est ainsi en possession d'une méthode de synthèse générale de ce type de composés.

- La réduction électrochimique permet également d'isoler les produits primaires de réduction qui sont les dihydro-1,4 alors que les réductions chimiques conduisent aux produits transposés.

- La réduction électrochimique des composés dihydro -4,5 conduit, en milieu acide à une imidazolone, et en milieu neutre et basique au composé tétrahydrogéné.

S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION	
CHAPITRE I	
* Introduction	1
* Matières premières	1
* Monosemicarbazones	3
* Aryl-5 alcoyl-6 triazines	4
* Alcoyl-5 aryl-6	5
* Dialcoyl triazines	8
* Amino-3 triazines	9
* Conclusion	10
* Partie expérimentale	11
* Bibliographie	21
CHAPITRE II	
* Introduction	22
* Hydrogénation	22
* Addition des organomagnésiens	27
* Addition des alcools	28
* Conclusion et discussion des résultats	32
* Partie expérimentale	33
* Bibliographie	42

CHAPITRE III

* Introduction	43
* <u>Triazines-1,2,4</u>	44
* Comportement en milieu aqueux et polarographie	44
* Electrolyses en solution diluée	45
* Electrolyses préparatives	48
* <u>Dihydro-4,5 triazines-1,2,4</u>	49
* Polarographie des dérivés dihydro-4,5	49
* Electrolyses préparatives des dérivés dihydro-4,5	50
* Stéréochimie des tétrahydro-1,4,5,6 triazines	52
* Conclusion	54
* Partie expérimentale	56
* Bibliographie	66

CONCLUSION GENERALE

UNIVERSITE de PARIS VI
11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT :
THESE DE : DOCTEUR de l'UNIVERSITE

NOM : M'PACKO
Prénoms : JEAN PIERRE
né le 1er Novembre 1945 à DOUALA Cameroun Dép^t :

1ère THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TRIAZINES-1.2.4.
TRISUBSTITUEES EN 3.5.6.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le 26 NOVEMBRE 71

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A. HERRIN", written over a horizontal line.

